ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

148. BAND, 1./2. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Juni 1930

Printed in Germany

Z. physikal. Ch. (A)

Inhalt.

Seite

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

S. W. Pennycuick, Hydrolytische Spaltung an der Oberfläche von kolloidem Platin, und ihr Effekt auf Koagulation und Umladephänomene. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 5. 30.)

N. A. Yajnik, *R. K. Sharma* und *M. C. Bhatnagar*, Chemische Reaktionen durch elektrodenlose Entladungen. (Eingegangen am 26. 3. 30.)

Gerhart Jander und *August Winkel*, Untersuchungen über die Verwendbarkeit des Diffusionskoeffizienten zur Bestimmung des Molekulargewichts von Ionen mit besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse in den wässerigen Lösungen amphoterer Oxydhydrate. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 5. 30.)

P. Herasymenko und *I. Slendyk*, Wasserstoffüberspannung und Adsorption der Ionen. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 5. 30.)

Adsorptionsversuche mit schweren Edelgasen[1]).

Von

Kurt Peters und Kurt Weil.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 3. 30.)

Eine Methode zur quantitativen Trennung von Argon, Krypton und Xenon, die auf der Adsorption an aktiver Kohle beruht, wird mitgeteilt. An Hand von Messungen einiger Adsorptionsisothermen dieser Edelgase werden die Adsorptionserscheinungen diskutiert.

A. Einleitung.

Die Adsorption von Edelgasen an aktiver Kohle und anderen Adsorptionsmitteln ist verschiedentlich zur Trennung der Edelgase herangezogen worden[2]). Es existieren jedoch nur von Argon, Neon und Helium Adsorptionsmessungen, die aber auch untereinander nicht ohne weiteres vergleichbar sind, während über die Adsorption von Krypton und Xenon in der Literatur keine Messungen vorliegen; allerdings geht aus den von verschiedenen Autoren beschriebenen Anreicherungsverfahren ganz allgemein hervor, dass die Adsorptionsfähigkeit von Kohle für diese Gase mit steigendem Atomgewicht zunimmt. Nach VALENTINER und SCHMIDT[3]) bringt man krypton- und xenonhaltiges Rohargon mit Holzkohle, die auf $-120°$ C gekühlt ist, in Berührung; bei dieser Temperatur soll Krypton und Xenon vollständig und nur ein Teil des Argons adsorbiert werden. Ein zweites Kohlegefäss wird auf $-190°$ C gekühlt und mit dem ersten in Verbindung gesetzt. Argon destilliert in das zweite Kohlereservoir über. Das Krypton und Xenon wird durch Erwärmen des ersten Gefässes in Freiheit gesetzt. Dabei erhält man verschiedene an Krypton und Xenon angereicherte Fraktionen und nur kleine Fraktionen weisen spektralreines Krypton und Xenon auf. Nach DEWAR[4]) leitet man einen Luftstrom durch eine Reihe mit flüssiger Luft gekühlter U-Rohre und durch ein Rohr mit Holzkohle, die auf $-190°$ C gekühlt ist. Nach

---

[1]) Vgl. K. WEIL, Diss. Bonn 1930. [2]) Siehe GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, Systemnummer 1, Edelgase. 1926. ABEGGS Handbuch der anorganischen Chemie, Die Edelgase von E. RABINOWITSCH. RAMSAY und RUDORF, Handbuch der allgemeinen Chemie, herausgegeb. von WI. OSTWALD und C. DRUCKER, Bd. II. Leipzig 1918. [3]) VALENTINER und SCHMIDT, Ber. Berl. Akad. **1905**, 816. Ann. Physik (4) **18**, 187. 1905. [4]) J. DEWAR, Chem. N. **97**, 18. 1908.

dem Erwärmen der Kohle auf -78° C werden die bei dieser Temperatur darin verbleibenden Gase durch weiteres Erwärmen in Freiheit gesetzt und durch fraktionierte Destillation auf Krypton und Xenon verarbeitet. In diesem Zusammenhang sind noch die Arbeiten von LEPAPE[1]), MOUREU[2]) und ASTON[3]), und ein Patent der Société Anonyme d'Eclairage et d'Applications électriques[4]) zu erwähnen, nach denen zwar eine Anreicherung des Kryptons und Xenons in der Kohle, aber keine quantitative Trennung dieser Gase vom Argon und voneinander in einer Operation erreicht wird. Wie wir uns durch eigene Versuche überzeugen konnten, erfordern alle diese Verfahren eine mehrfache Fraktionierung der Gase, wenn sie in reinstem Zustand erhalten werden sollen.

Eine Trennung des Argons vom Helium durch Adsorption an aktiver Kohle bei der Temperatur der flüssigen Luft kann leicht durchgeführt werden, während Neon bei dieser Temperatur schon stark adsorbiert wird. Dass es auch möglich ist bei sehr niedrigem Druck aus einem Edelgasgemisch Argon quantitativ zu adsorbieren, während Neon und Helium nicht adsorbiert werden, hat STRUTT[5]) gezeigt, und der eine von uns[6]) hatte früher Gelegenheit, durch eigene Versuche diese Angabe zu bestätigen.

Dass es möglich ist, Neon und Helium durch Adsorption an aktiver Kohle bei der Temperatur der flüssigen Luft auseinander zu fraktionieren, ist bekannt[7]).

Danach kann also durch Adsorption an aktiver Kohle bei -185° C sowohl eine Trennung des Neons vom Helium als auch des Argons von Neon erzielt werden.

Nachstehende Überlegungen liessen es aussichtsreich erscheinen, eine bessere, möglichst quantitative Trennung auch der schweren Edelgase durch Adsorption zu versuchen.

I. Eine bestimmte Menge eines adsorbierten Gases zeigt eine Abhängigkeit des Druckes über der adsorbierten Phase von der Tempe-

---

[1]) A. LEPAPE, Compt. rend. Assoc. p. l'avancement d. sciences **1911**, 181. [2]) CH. MOUREU, J. Chim. physique **11**, 63. 1913. [3]) F. W. ASTON, Pr. Roy. Soc. (A) **103**, 462. 1923. [4]) Soc. An. d'Ecl. et d'Appl. électr. D. R. P. 415905. Chem. Ztrblt. **1924**, II, 2689. [5]) R. STRUTT, Pr. Roy. Soc. (A) **89**, 499. 1914. [6]) F. PANETH und K. PETERS, Heliumuntersuchungen I. (Z. physikal. Ch. **134**, 364. 1928). [7]) Siehe J. DEWAR, Chem. N. **90**, 73. 1904. WATSON, J. chem. Soc. London **97**, 810. 1910. W. RAMSAY in STÄHLERS Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, Bd. IV, S. 19. Leipzig 1916. VALENTINER und SCHMIDT, loc. cit. Besonders E. DENNINGER, Diss., Karlsruhe 1926, ausgeführt bei Herrn Prof. Dr. v. ANTROPOFF.

ratur, die mit der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes einer einheitlichen Substanz grosse Ähnlichkeit hat. Verschiedene bestimmte Mengen des gleichen Gases an je 1 g Adsorptionsmittel adsorbiert, geben eine Schar von „Isosteren", die mit einer Schar von Dampfdruckkurven verschiedener Substanzen mit verschiedenen Siedepunkten vergleichbar ist, so dass z. B. unter Umständen eine grosse Menge eines leichter adsorbierbaren Gases „leichter flüchtig" erscheint, als eine kleine adsorbierte Menge eines schwerer adsorbierbaren Gases.

II. Analog zur Vakuumdestillation, die bekanntlich besonders bei Substanzen mit wenig verschiedenem Siedepunkt viel rascher zum Ziele führt als die Destillation bei Atmosphärendruck, war ein Versuch zur Trennung der Gase durch „Desorption" bei sehr niedrigen Drucken aussichtsreich, weil da die relativen Druckunterschiede viel grösser sein mussten.

III. Die Adsorption ist ein Vorgang, bei dem die Einstellung des Druckgleichgewichtes viel mehr Zeit erfordert als bei der Kondensation von Gasen, so dass uns die Verwendung des Adsorptionsvorgangs (in Analogie zu der besonders vorteilhaften fraktionierten Kondensation) weit ungünstiger erschien als die fraktionierte Desorption.

Beim Überleiten eines zu trennenden Gasgemisches über gekühlte Adsorptionsmittel muss man damit rechnen, dass ein grosser Teil auch des leichter adsorbierbaren Gases, besonders wenn es in kleiner Konzentration vorhanden ist, nicht adsorbiert wird und so der Trennung entgeht. Da aber ein einmal adsorbiertes Gas einem Gleichgewichtszustand entsprechend festgehalten wird, ist so vorzugehen, dass man den Adsorptionsvorgang sich nur in äusserst langsam strömendem oder besser ruhendem oder verflüssigtem Gas bei möglichst tiefen Temperaturen vollziehen lässt, und die fraktionierte Desorption bei bestimmten Temperaturen und möglichst niederen Drucken vornimmt.

IV. Da die Drucke eines adsorbierten Gases um so niedriger sind, je kleiner die adsorbierte Menge ist, musste die Anwendung einer relativ grossen Menge Adsorptionsmittel vorteilhaft sein.

B. Die Apparatur.

In der schematischen Skizze (Fig. 1) stellen *A* und *B* zwei dreistufige Quecksilberdampfstrahlpumpen (Hanff & Buest, Berlin) dar, die zusammen mit der rotierenden Ölkapselpumpe *C* zum Evakuieren

der Apparatur dienen. An den Saugstutzen von A sind sämtliche Teile der Apparatur angeschlossen. Ein Vorvakuumansatz von A ist mit dem Saugstutzen von B verbunden, so dass die Diffusionspumpe B als Vorvakuumpumpe für A wirkt. Die Ölpumpe C ist mit der Saugseite an den Vorvakuumstutzen von B geschaltet. Zur Druckmessung dient ein abgekürztes MacLeod-Manometer mit drei Messbereichen und einem Kugelvolumen von 100 cm³. Mit der oben skizzierten

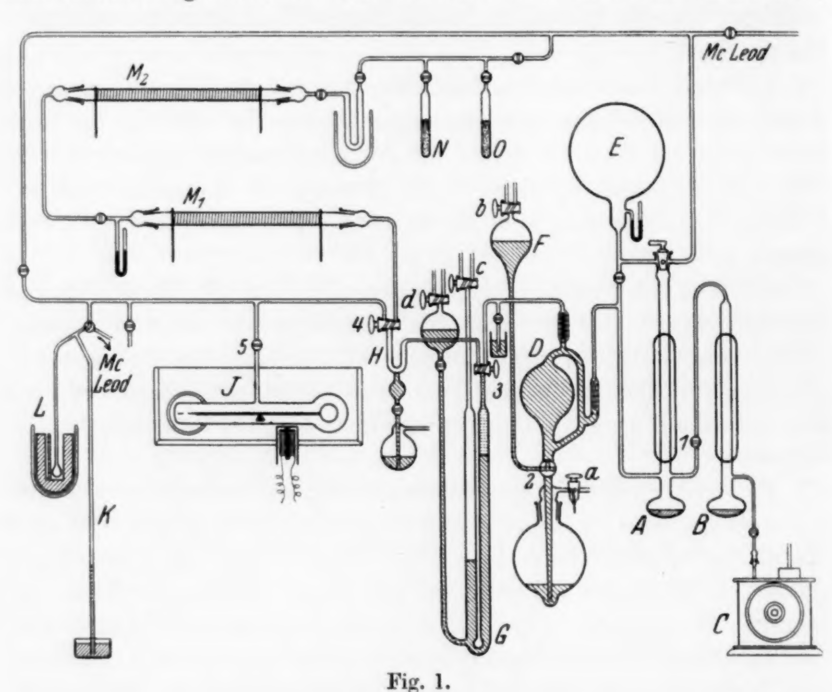


Fig. 1.

Pumpenanordnung kann das ganze System in kurzer Zeit bis unter 10^{-5} mm Hg evakuiert werden. Durch Hahn 1 kann die Pumpe A von den Vorvakuumpumpen B und C abgeschlossen werden, und bildet dann mit der Quecksilberhubpumpe D, mit der sie mit ihrem zweiten Vorvakuumstutzen verbunden ist, das von einem von uns[1]) beschriebene Pumpenaggregat. Die Quecksilberhubpumpe ist in dieser Anordnung als Vorvakuum zur Diffusionspumpe A geschaltet, und man erreicht dadurch im Rezipienten schnell höchstes Vakuum ohne Druckschwankungen, und kann mit wenigen Quecksilberhüben

[1]) K. Peters, Bemerkungen zur Vakuumtechnik, Z. angew. Ch. **41**, 509. 1928.

auch kleine Gasmengen aus einem grossen Volumen quantitativ abpumpen. Ein 3-Liter-Kolben E ermöglicht das vorläufige Ansammeln gepumpter Gase. Durch den Dreiweghahn 2 kann eine Verbindung der Vakuumkugel von D mit dem hochliegenden Niveaugefäss F hergestellt werden, wodurch man die gepumpten Gase unter Überdruck bringen kann. D ist durch eine Glaskapillare mit einer Gasbürette G verschmolzen, in der unter vermindertem Druck auch kleine Gasmengen (0·1 cm³) exakt gemessen werden können. Die Bewegung des Quecksilbers sowohl in der Hubpumpe D als in der Bürette G und in dem in der Skizze nicht gezeichneten MacLeod-Manometer erfolgt durch eine Wasserstrahlpumpe oder eine zweite Ölpumpe, die bei den Hähnen a, b, c, d usw. angeschlossen ist. Aus der Bürette können die Gase durch die zweite Bohrung des Hahnes 3 in die Apparatur weitergeleitet werden, und zwar nach Passieren einer Quecksilberfalle H durch entsprechende Stellung des Hahnes 4 entweder in eine Reinigungsapparatur oder in einen anderen Teil, in dem die Messungen vorgenommen werden. Die Reinigungsapparatur besteht aus einem mit Schliffen an die Leitung angesetzten Hartglasrohr M_1, das metallisches Calcium enthält und durch elektrische Widerstandsheizung auf die gewünschte Temperatur gebracht werden kann, einem zweiten Hartglasrohr M_2, mit Kupferoxyd oder Kupfer gefüllt, ebenfalls elektrisch heizbar, mit einem Ausfriergefäss zum Kondensieren von Wasserdampf und schliesslich aus zwei mit aktiver Kohle gefüllten Hartglasrohren N und O. Jeder Teil dieser Apparatur ist durch Hähne für sich abschliessbar. Von der Reinigungsapparatur führt eine Leitung zur Diffusionspumpe A. Die Messapparatur, die durch die zweite Bohrung von Hahn 4 zugänglich ist, besteht aus einer durch Hahn 5 absperrbaren Schwebewage J nach Stock[1]), die mit einem Manometer K verbunden ist. An das Manometer werden für Adsorptionsmessungen oder Messungen anderer Art (Dampfdruck, Schmelzpunkt) verschiedene Apparate L angeschlossen. Auch die Messapparatur ist durch eine Leitung mit der Diffusionspumpe A verbunden.

C. Reinigung der Gase für die Versuche zur Trennung durch Desorption.

Für die im folgenden beschriebenen Versuche zur Trennung der schweren Edelgase wurden die uns von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen AG. leihweise überlassenen Gase (je etwa 35 cm³

[1]) A. Stock und G. Ritter, Z. physikal. Ch. **119**, 333. 1926. (A) **139**, 47. 1928.

der Apparatur dienen. An den Saugstutzen von A sind sämtliche Teile der Apparatur angeschlossen. Ein Vorvakuumansatz von A ist mit dem Saugstutzen von B verbunden, so dass die Diffusionspumpe B als Vorvakuumpumpe für A wirkt. Die Ölpumpe C ist mit der Saugseite an den Vorvakuumstutzen von B geschaltet. Zur Druckmessung dient ein abgekürztes MacLeod-Manometer mit drei Messbereichen und einem Kugelvolumen von 100 cm³. Mit der oben skizzierten

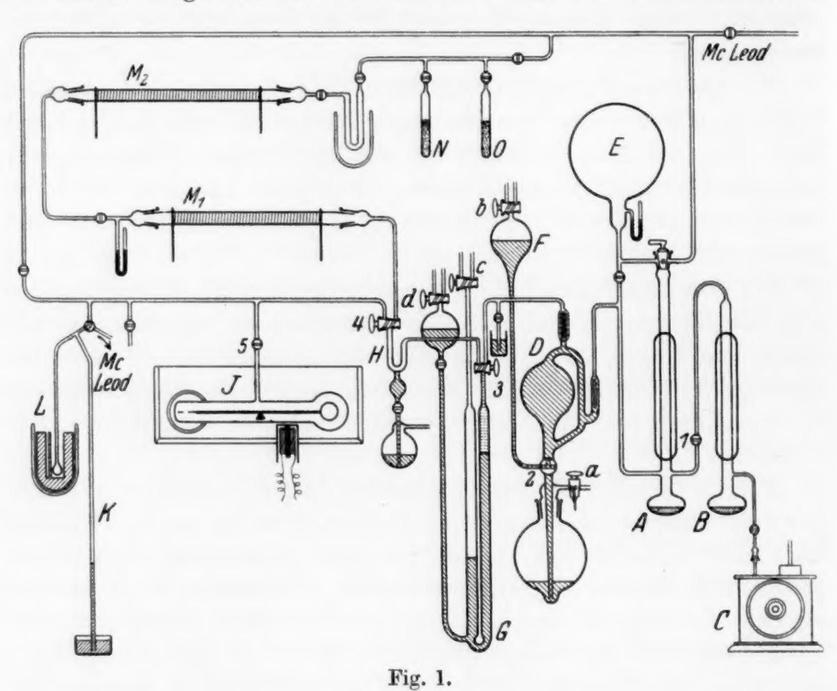


Fig. 1.

Pumpenanordnung kann das ganze System in kurzer Zeit bis unter 10^{-5} mm Hg evakuiert werden. Durch Hahn 1 kann die Pumpe A von den Vorvakuumpumpen B und C abgeschlossen werden, und bildet dann mit der Quecksilberhubpumpe D, mit der sie mit ihrem zweiten Vorvakuumstutzen verbunden ist, das von einem von uns[1]) beschriebene Pumpenaggregat. Die Quecksilberhubpumpe ist in dieser Anordnung als Vorvakuum zur Diffusionspumpe A geschaltet, und man erreicht dadurch im Rezipienten schnell höchstes Vakuum ohne Druckschwankungen, und kann mit wenigen Quecksilberhüben

[1]) K. Peters, Bemerkungen zur Vakuumtechnik, Z. angew. Ch. 41, 509. 1928.

auch kleine Gasmengen aus einem grossen Volumen quantitativ abpumpen. Ein 3-Liter-Kolben *E* ermöglicht das vorläufige Ansammeln gepumpter Gase. Durch den Dreiweghahn 2 kann eine Verbindung der Vakuumkugel von *D* mit dem hochliegenden Niveaugefäss *F* hergestellt werden, wodurch man die gepumpten Gase unter Überdruck bringen kann. *D* ist durch eine Glaskapillare mit einer Gasbürette *G* verschmolzen, in der unter vermindertem Druck auch kleine Gasmengen (0·1 cm³) exakt gemessen werden können. Die Bewegung des Quecksilbers sowohl in der Hubpumpe *D* als in der Bürette *G* und in dem in der Skizze nicht gezeichneten MacLeod-Manometer erfolgt durch eine Wasserstrahlpumpe oder eine zweite Ölpumpe, die bei den Hähnen *a*, *b*, *c*, *d* usw. angeschlossen ist. Aus der Bürette können die Gase durch die zweite Bohrung des Hahnes 3 in die Apparatur weitergeleitet werden, und zwar nach Passieren einer Quecksilberfalle *H* durch entsprechende Stellung des Hahnes 4 entweder in eine Reinigungsapparatur oder in einen anderen Teil, in dem die Messungen vorgenommen werden. Die Reinigungsapparatur besteht aus einem mit Schliffen an die Leitung angesetzten Hartglasrohr M_1, das metallisches Calcium enthält und durch elektrische Widerstandsheizung auf die gewünschte Temperatur gebracht werden kann, einem zweiten Hartglasrohr M_2, mit Kupferoxyd oder Kupfer gefüllt, ebenfalls elektrisch heizbar, mit einem Ausfriergefäss zum Kondensieren von Wasserdampf und schliesslich aus zwei mit aktiver Kohle gefüllten Hartglasrohren *N* und *O*. Jeder Teil dieser Apparatur ist durch Hähne für sich abschliessbar. Von der Reinigungsapparatur führt eine Leitung zur Diffusionspumpe *A*. Die Messapparatur, die durch die zweite Bohrung von Hahn 4 zugänglich ist, besteht aus einer durch Hahn 5 absperrbaren Schwebewage *J* nach Stock[1]), die mit einem Manometer *K* verbunden ist. An das Manometer werden für Adsorptionsmessungen oder Messungen anderer Art (Dampfdruck, Schmelzpunkt) verschiedene Apparate *L* angeschlossen. Auch die Messapparatur ist durch eine Leitung mit der Diffusionspumpe *A* verbunden.

C. Reinigung der Gase für die Versuche zur Trennung durch Desorption.

Für die im folgenden beschriebenen Versuche zur Trennung der schweren Edelgase wurden die uns von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen AG. leihweise überlassenen Gase (je etwa 35 cm³

[1]) A. Stock und G. Ritter, Z. physikal. Ch. **119**, 333. 1926. (A) **139**, 47. 1928.

90% iges Krypton- und Xenongas) durch fraktionierte Destillation solange gereinigt, bis die Fraktionen eine konstante Dichte zeigten und bei einer bestimmten Temperatur einen konstanten Dampfdruck hatten. Die Gase wurden in der Schwebewaage zur Wägung gebracht. Diese war entsprechend den letzten Angaben von STOCK und RITTER[1]) mit einer magnetischen Nullpunktseinstellung installiert. Als ein Vorteil gegen die Fernrohrablesung erschien es uns, mittels einer kleinen Projektionseinrichtung die Einstellung der Waage in der Projektion zu beobachten. Die ganze Waage sass in einem Thermostaten, der — mit Eis-Wasser gefüllt — Messungen bei 0° C ermöglichte, und der an den Längsseiten mit planparallelen Platten für die Projektion ausgestattet war. Der Elektromagnet, mit dem die Waage auf den Nullpunkt eingestellt wurde, sass in einem Glasrohr, das in den Boden des Thermostaten eingekittet war. Die Schwebewaage wurde nach den Angaben von STOCK und RITTER mit trockener Luft geeicht. Da die Entfernung von Nichtedelgasen bei unserer Reinigung, wie durch besondere Versuche erwiesen wurde, bis zu einem solchen Grad erfolgt, dass ein Einfluss auf die Dichte sich erst in der vierten Dezimale bemerkbar macht, und andererseits der grosse Dichteunterschied der Edelgase bei einer Beimischung von 0·1% eines schwereren oder leichteren Gases sich in der dritten Dezimale auswirkt, war es nicht erforderlich, bei der Eichung eine höhere Genauigkeit anzustreben.

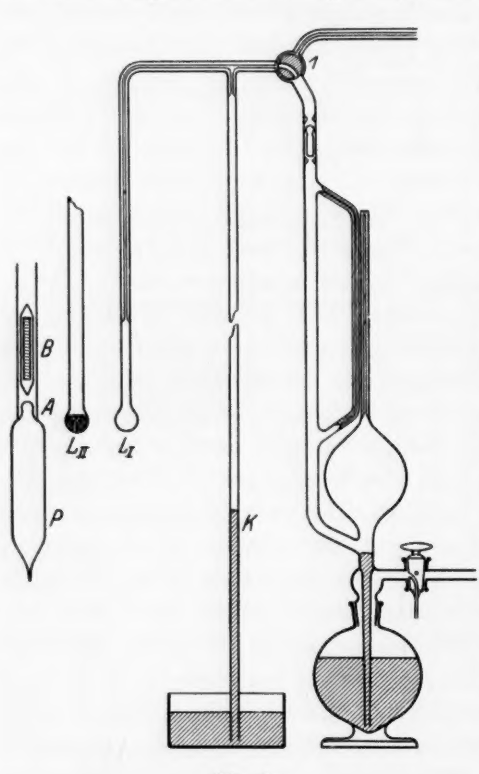


Fig. 2.

[1]) A. STOCK und G. RITTER, loc. cit.

Die geringen Schwankungen in der Dichte der Luft, die nach Stock und Ritter die Messgenauigkeit beeinflussen, lagen ausserhalb der für vorliegende Messungen erforderlichen Grösse. Das Gas wurde solange fraktioniert, bis in der dritten Dezimale keine Änderung der Dichte mehr auftrat. Als zweites Reinheitskriterium diente, wie schon oben erwähnt, die Konstanz der Dampftension eines Gases bei einer bestimmten Temperatur nach mehrmaligem Fraktionieren. Die Gase wurden in einem mit dem Manometer K (Fig. 1 und 2) verbundenen kleinen Kondensationsgefässchen L_I mit flüssiger Luft kondensiert und an einer mit Spiegelablesung versehenen, auf das Quecksilberniveau des Manometers einstellbaren Millimeterskala der Dampfdruck des Gases abgelesen. Sodann wurde mit der Diffusionspumpe A und der Hubpumpe D solange Gas von dem Kondensat abgepumpt, bis sich nach Abstellen der Pumpe der gleiche Druck einstellte, den man vor dem Absaugen festgestellt hatte. Z. B. wurde bei der Reinigung von Xenon das feste Kondensat mehrere Male in den flüssigen Zustand übergeführt, damit Teile eines leichter flüchtigen Gases, die eventuell im festen Xenon okkludiert waren, in die Gasphase entweichen konnten.

D. Die Trennung der schweren Edelgase durch Desorption.

I. Vorversuche über Desorption.

Für die Ausarbeitung einer quantitativ arbeitenden Methode zur Trennung von Argon, Krypton und Xenon wurde eine bestimmte Menge der betreffenden Gase an einem konstanten Gewicht aktiver Kohle bei $-190°$ C adsorbiert. Die Kohlemenge war so gewählt, dass sie noch ein Vielfaches der angewandten Gasmengen hätte aufnehmen können. Durch fortwährendes Abpumpen, „Desorbieren", bei langsamem Erwärmen wurden die Temperaturen ermittelt, von denen ab man nacheinander gerade messbare Mengen Argon, Krypton und Xenon im Hochvakuum von der Kohle absaugen kann und weiter die Temperaturen, bei denen es gelingt, die Gase in nicht zu langer Zeit quantitativ aus der Kohle zu entfernen. Für diese Versuche wurde ein Apparat benutzt, mit dem es möglich ist, die im Vakuum bei langsam steigender Temperatur abgegebenen Gase in einer Bürette aufzufangen, und in dem leicht eine auf $\pm 0{\cdot}3°$ C konstante Temperatur aufrechterhalten werden konnte (Fig. 3).

A stellt einen quaderförmigen Aluminiumblockthermostaten dar, in dessen eine Bohrung ein zylindrisches Kupfergefäss B mit 130 cm³

Inhalt genau eingepasst ist. Dieses enthält 38 g aktive Kohle (A-Kohle, I. G. Farbenindustrie AG., Leverkusen) und hat zwei Zuleitungen aus Eisen, von denen die eine bis fast zum Boden reicht, während die andere mit dem Deckel abschliesst. Beide Zuleitungen enden in konischen Schliffen, auf die genau passende Glasschliffe mit Picein vakuumdicht aufgekittet sind. Eine Zuleitung ist mit einem Manometer, die andere mit der vorstehend beschriebenen Apparatur verbunden. Die mit einem Blechtrichter versehene Bohrung C dient zum Einfüllen von flüssiger Luft, D zur Aufnahme des Thermometers. Als besonders zweckmässig erwies sich eine das Gefäss B umgebende Bohrung E mit zwei Öffnungen, durch die zum Erhitzen der aktiven Kohle vor dem Versuch heisse Luft gesaugt werden konnte. Der Thermostat stand in einer Holzkiste, mit Sägemehl isoliert. Die Temperaturmessung erfolgte bei allen Untersuchungen mit einem Quarzglas-Platinwiderstandsthermometer (Heraeus, Hanau), das von der Physikalisch-Technisch. Reichsanstalt für den Temperaturbereich von $-200°$ bis $0°$ C geeicht war.

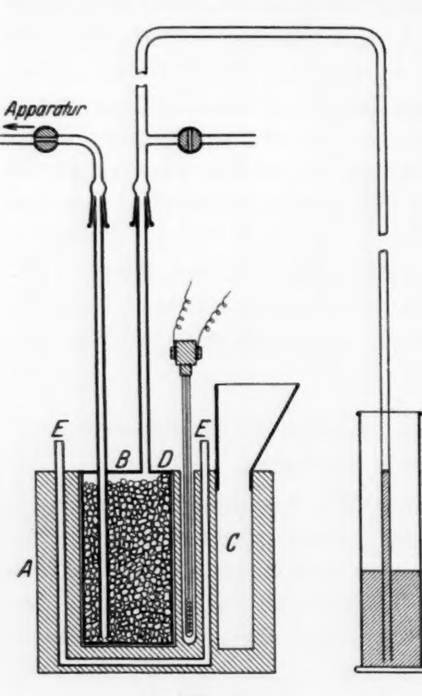


Fig. 3.

Nachdem die Kohle in B durch Einfüllen von flüssiger Luft in C auf $-190°$ C gekühlt war, wurde Argon, das vorher über glühendes, geraspeltes Calciummetall geleitet worden war und die Dichte 1·376 (bezogen auf Luft = 1) hatte, adsorbiert. Bei langsam ansteigender Temperatur wurde mit der Diffusionspumpe A und der Hubpumpe D das von der Kohle absaugbare Gas in die Bürette gepumpt und das Volumen gemessen. In Tabelle 1 sind die Versuchsresultate zusammengestellt.

Es ist daraus ersichtlich, dass eine merkliche Gasabgabe bei hohem Vakuum für adsorbiertes Argon, und zwar nicht mehr als

Tabelle 1. Adsorbierte Menge Argon: 11·4 cm³.

Zeit in Minuten	Temperatur °C	Mit einem Hub[1]) abgepumpte Gasmenge in cm³	Druck über der adsorbierten Phase in mm $Hg \cdot 10^{-3}$
0	— 190·5	—	0·9
5	— 181·2	—	1·0
10	— 177·5	—	1·1
15	— 163·0	—	1·2
20	— 158·0	—	1·4
25	— 156·0	—	2·0
30	— 147·5	—	4·0
35	— 140·0	—	8·0
45	— 132·5	etwa 0·01	
50	— 128·8	0·05	
60	— 122·0	0·1	
65	— 117·0	0·3	
70	— 114·5	0·4	
75	— 109·5	1·2	
85	— 101·0	6·6	
90	— 99·0	10·6	
95	— 95·0	11·4	

1 cm³ pro Gramm Kohle, bei etwa —130° C beginnt, und dass schon bei —109·5° C in verhältnismässig kurzer Zeit das gesamte adsorbierte Argon abgepumpt werden kann.

In einem zweiten Versuch wurde in der oben beschriebenen Weise gereinigtes Krypton ebenfalls bei —190° C adsorbiert, und die Drucke über der adsorbierten Phase, sowie die abgepumpten Gasmengen bei langsam ansteigender Temperatur gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Aus Tabelle 2 geht hervor, dass die messbare Gasabgabe für adsorbiertes Krypton (nicht mehr als 1 cm³ pro Gramm Kohle) im Vakuum bei —92° C beginnt, eine Temperatur, die um etwa 17° C höher ist als die, bei der adsorbiertes Argon unter gleichen Verhältnissen schon vollständig abgepumpt werden kann.

Schliesslich wurde ein entsprechender Versuch mit Xenon ausgeführt, dessen Ergebnisse in Tabelle 3 verzeichnet sind.

---

[1]) Bei Anwendung des oben beschriebenen Pumpenaggregats stellen diese Werte die tatsächlich in dem Zeitraum zwischen zwei Hüben von der Kohle abgegebenen Gasmengen dar.

Tabelle 2. Adsorbierte Menge Krypton: 8·8 cm^3.

Zeit in Minuten	Temperatur °C	Mit einem Hub abgepumpte Gasmenge in cm^3	Druck über der adsorbierten Phase in mm $Hg \cdot 10^{-3}$
0	− 191·5	—	unter 10^{-4}
10	− 191·0	—	„ 10^{-4}
30	− 143·0	—	„ 10^{-4}
35	− 136·5	—	0·1
40	− 132·5	—	0·4
45	− 125·5	—	0·6
50	− 120·5	—	1·2
55	− 112·5	—	1·7
60	− 109·5	—	2·1
65	− 103·5	—	2·4
75	− 96·5	—	3·0
85	− 92·0	0·5	
90	− 89·5	0·6	
95	− 88·0	0·7	
100	− 82·0	0·8	
105	− 76·0	0·9	
115	− 73·0	1·0	
130	− 65·0	1·3	
140	− 57·5	1·6	
145	− 55·0	1·9	
150	− 52·0	2·1	
170	− 42·0	3·1	
180	− 35·0	3·6	
195	− 30·0	4·7	
220	− 20·0	6·8	
250	− 10·0	8·2	
275	− 5·0	8·8	

Tabelle 3. Adsorbierte Menge Xenon: 7·7 cm^3.

Zeit in Minuten	Temperatur °C	Mit einem Hub abgepumpte Gasmenge in cm^3	Druck über der adsorbierten Phase in mm $Hg \cdot 10^{-3}$
205	− 72·0	0·05	1·3
210	− 69·5	0·1	1·3
215	− 68·0	0·2	1·4
220	− 63·5	0·3	1·4
225	− 60·5	0·4	1·3
235	− 55·5	0·5	1·35
250	− 50·0	0·6	
295	− 50·0	0·9	
340	− 46·0	1·2	
375	− 33·5	1·4	
390	− 31·0	1·8	
415	− 26·0	2·0	
450	− 14·5	2·5	
470	+ 5·0	3·0	
480	+ 27·0	3·4	
500	+ 40·0	4·1	
—	+ 60·0	7·7	

Diese Zahlen zeigen, dass es erst bei $-72°$ C gelingt, im Vakuum Xenon in messbarer Menge von aktiver Kohle, an der je Gramm nicht mehr als 1 cm³ adsorbiert ist, abzupumpen, und dass es einer Temperatur weit über 0° C bedarf, um alles adsorbierte Xenon in nicht zu langer Zeit von der Kohle befreien zu können. Die durch die vorstehenden Versuche festgestellten Temperaturbereiche, in denen also das leichtere Gas im Vakuum schon vollständig abgegeben, während das schwerere noch restlos festgehalten wird, werden bei Anwendung einer grösseren Menge aktiver Kohle noch erweitert. Praktisch ist es jedoch auch möglich, die Trennung mit einer kleineren Menge Kohle vorzunehmen bis zu jener Menge, wo kein solches Temperaturgebiet mehr existiert, in dem die Gase sich noch getrennt entfernen lassen. Durch die weiter unten beschriebenen Adsorptionsmessungen und ihre Auswertung werden diese Verhältnisse noch klarer.

II. Beispiel einer quantitativen Trennung durch Desorption.

Ein Gemisch von reinem Argon und reinem Krypton wurde in gleicher Weise wie oben adsorbiert und bei der konstanten Temperatur von $-93°$ C das abpumpbare Gas von der Kohle abgesaugt. Nach 110 Minuten wurde der Versuch abgebrochen und das an der Kohle festgehaltene Gas bei $+20°$ C abgepumpt, gemessen und gewogen. Es wurden 50·8 cm³ eines Gemisches von reinem Argon und reinem Krypton mit **40·4** cm³ Argon und **10·4** cm³ Krypton adsorbiert. Die Dichte des Ausgangsgemisches war **1·748** (bei 0° C und 760 mm). Nach 110 Minuten waren noch **17·0** cm³ Gas an der Kohle adsorbiert, die bei $+20°$ C abgesaugt wurden. Die Wägung dieses Gases ergab eine Dichte von 2·260 (bezogen auf Luft = 1). Nach den vorhergehenden Messungen mit den reinen Komponenten konnte man die Annahme machen, dass bei $-93°$ C keine messbare Menge Krypton von der aktiven Kohle abgesaugt werden konnte. Unter dieser Voraussetzung lässt sich die Zusammensetzung des Gasrestes berechnen. Von dem adsorbierten Gasrest müssen demnach **10·4** cm³ Krypton, der Rest muss Argon sein. Die 17·0 cm³ Gas enthalten also theoretisch **61·2**% *Kr* und **38·8**% *Ar*. Andererseits lässt sich der Prozentgehalt an Krypton und Argon aus der experimentell ermittelten Dichte des Gases errechnen. Die gemessene Dichte war **2·260**. Setzt man nun den Prozentgehalt an Krypton $= a$, den Prozentgehalt an Argon $= b$, und für die Dichte des Argons (bezogen auf

Luft = 1): **1·377**, für die Dichte des Kryptons (bezogen auf Luft = 1): **2·82**, so wird:

$$\begin{aligned} &\text{I.}\quad a \cdot 2{\cdot}82 + b \cdot 1{\cdot}377 = 226 \\ &\text{II.}\quad a + b = 100 \\ &\text{II'.}\quad a = 100 - b \text{ in I.} \\ &\text{III.}\quad 282 - 2{\cdot}82\ b + 1{\cdot}377\ b = 226 \\ &\qquad b = \mathbf{38{\cdot}78.} \end{aligned}$$

Das Gas mit der Dichte 2·260 enthält also 38·78% Argon, was mit dem theoretischen Argongehalt des Gasrestes, der unter der Voraussetzung, dass Krypton bei −93° C noch vollständig adsorbiert bleibt, errechnet wurde, genau übereinstimmt.

Der Gasrest wurde wieder bei −190° C an der aktiven Kohle adsorbiert und weiter bei −93° C abgepumpt, bis der Druck über der adsorbierten Phase auf $3 \cdot 10^{-3}$ mm *Hg* gesunken war. Die Kohle wurde sodann auf 0° C erwärmt und der adsorbierte Gasrest abgepumpt, gemessen und gewogen. Adsorbiert blieben 10·2 cm³ eines Gases mit der Dichte 2·285, also reines Krypton. Das bei −93° C abgepumpte Argon wies eine Dichte von 1·378 auf.

Durch diese Versuche ist also gezeigt, dass eine quantitative Trennung von Argon, Krypton und Xenon durch Desorption sehr rasch und einfach durchzuführen ist, wenn die Menge Adsorptionsmittel genügend gross gewählt wird, und Temperatur und Druck hinreichend niedrig gehalten werden.

III. Ein Versuch mit Radiumemanation als Beispiel für die Adsorption kleinster Mengen schwerer Edelgase aus Lösungen in flüssigen Gasen.

Für die Darstellung von schweren Edelgasen aus atmosphärischer Luft werden in der Praxis als Ausgangsmaterialien gewöhnlich sehr argonreiche Fraktionen der Luftrektifikation verwendet. Das Krypton und Xenon wird daher in der Regel nur in äusserst geringen Konzentrationen vorhanden sein, und zwar sind Krypton und Xenon nach den neuesten Angaben von Rabinowitsch[1]) in folgenden Konzentrationen in der Luft enthalten:

Krypton 0·0001 Volumproz. Xenon 0·00001 Volumproz.

im Argon also:

Krypton 0·01 Volumproz. Xenon 0·001 Volumproz.

[1]) E. Rabinowitsch, Z. angew. Ch. **39**, 737. 1926.

Der Partialdruck des Kryptons in der Luft beträgt bei 1 Atm. $7 \cdot 6 \cdot 10^{-4}$ mm *Hg*, der des Xenons $7 \cdot 6 \cdot 10^{-5}$ mm *Hg*. Die Dampfdrucke[1]) bei der Temperatur der flüssigen Luft sind für Krypton (−192 °C) 4·8 mm *Hg*, Xenon (−185·5° C) $4 \cdot 7 \cdot 10^{-2}$ *H* mm *Hg*. Für Krypton ist also der Dampfdruck bei dieser Temperatur rund 10^4mal, für Xenon rund 10^3mal so gross als der Partialdruck. Auf diesen Umstand führt RABINOWITSCH zurück, dass bei der Verdampfung der flüssigen Luft Krypton und Xenon in starkem Mass mitverdampfen, und man muss annehmen, dass die Mitverflüssigung des Kryptons und Xenons bei der Darstellung der flüssigen Luft nur auf ihrer Löslichkeit in der letzteren beruht.

Um einen Anhaltspunkt dafür zu gewinnen, wie weit sich die schweren Edelgase in sehr geringer Konzentration durch Adsorption anreichern lassen, wurde ein Versuch mit Radiumemanation als verwandtes Element des Kryptons und Xenons ausgeführt. Radiumemanation wurde deshalb gewählt, weil sie sich durch ihre Strahlung noch in Konzentrationen nachweisen lässt, bei denen jede andere Methode zum Nachweis von Krypton und Xenon versagt.

Für den folgenden Versuch wurde Radiumemanation in flüssiger Luft gelöst. Die Emanation wurde aus einem im Gleichgewicht mit seinen Zerfallsprodukten befindlichen Radiumsulfatpräparat von etwa 10 mg Radiumelement gewonnen. In der flüssigen Luft waren rund $6 \cdot 10^{-6}$ mm³ Emanation gelöst. Der Versuch wurde so ausgeführt, dass die Emanation aus einem U-förmigen Kondensationsgefäss, in dem sie ausgefroren war, mit Sauerstoff in ein DEWAR-Gefäss mit 600 cm³ flüssiger Luft gespült wurde. Nach einigen Stunden wurde die γ-Aktivität des DEWAR-Gefässes mit einem Universalelektroskop nach WULFF gemessen. Dann wurde ein Körbchen aus Kupferdrahtnetz, das mit Silicagel gefüllt war, in das DEWAR-Gefäss gehängt und die flüssige Luft öfter damit umgerührt. Silicagel wurde bei diesem Versuch an Stelle von aktiver Kohle verwendet, da beim Eintauchen von aktiver Kohle in flüssigen Sauerstoff die Gefahr einer Explosion besteht. Während und am Ende des Versuchs wurde das Drahtkörbchen mit Silicagel aus der flüssigen Luft entfernt, in einem Schliffgefäss aus Glas, das in flüssige Luft tauchte, aufbewahrt und seine γ-Aktivität gemessen.

---

[1]) K. PETERS und K. WEIL, Schmelzpunkte und Dampfdrucke von *Kr* und *X*, Z. physikal. Ch. (A) **148**, 32. 1930.

Der Leerabfall des Elektroskops betrug 30 Minuten 20 Sekunden. Die Aktivität des DEWAR-Gefässes bewirkte 6 Stunden nach der Einführung der Emanation einen Abfall des Elektroskops von 4 Minuten 42·6 Sekunden. Messungen während des Versuchs zeigten eine rasche Zunahme der γ-Aktivität im Silicagel und Abnahme derselben in der flüssigen Luft. Am Ende des Versuchs (das Silicagel blieb über Nacht in der flüssigen Luft) war der Leerabfall des Elektroskops 30 Minuten 20 Sekunden, der Abfall des Elektroskops bei der Messung des DEWAR-Gefässes 30 Minuten 6·4 Sekunden, bei der Messung des Silicagels 5 Minuten 4·8 Sekunden. Daraus geht hervor, dass die gesamten aus Radiumemanation entstehenden Träger der γ-Aktivität auf das Silicagel übergegangen waren. Da aktive Kohle ein noch grösseres Adsorptionsvermögen für Emanation hat als Silicagel, kann dieser Versuch ohne weiteres zum Vergleich mit Adsorptionsmessungen an aktiver Kohle herangezogen werden.

Nachdem also die Emanation in der angewandten minimalen Konzentration in flüssiger Luft restlos adsorbiert worden ist, kann man schliessen, dass ein Adsorptionsmittel, das bei einer bestimmten Temperatur mit einem leichteren Gas vollständig gesättigt ist, für schwere Gase noch eine sehr grosse Adsorptionskraft aufweist. Genaue Messungen über die Adsorptionsgeschwindigkeit der Emanation haben wir nicht ausgeführt, doch ist anzunehmen, dass die Adsorptionsgeschwindigkeit des schwereren Gases kleiner ist, wenn ein leichteres Gas erst verdrängt werden muss. Ein Adsorptionsmittel, in einen kalten Gasstrom gebracht, wie es z. B. das Patent der Société Anonyme d'Eclairage et d'Applications électriques[1]) vorsieht, wird also die schweren Edelgase, zumal wenn sie in so geringer Konzentration vorliegen, nur sehr langsam adsorbieren. Da Emanation nun aus der Lösung in flüssiger Luft sich durch Silicagel vollständig adsorbieren lässt, ist zu schliessen, dass auch Krypton und Xenon auf diese Weise aus einer Lösung in flüssigem Argon jedenfalls zu einem sehr hohen Prozentsatz angereichert werden können. Denn das Konzentrationsverhältnis von Luft : Radiumemanation war bei unserem Versuch rund $1:10^{-11}$, der Partialdruck der Emanation bei 1 Atm. also rund 10^{-8} mm *Hg*. Dass bei der Temperatur der flüssigen Luft Radiumemanation noch einen so hohen Dampfdruck hat, dass sie sich ab-

[1]) Soc. An. d'Ecl. et d'Appl. électr. D. R. P. 415905. Chem. Ztrblt. **1924**, II, 2689.

pumpen lässt, haben RAMSAY und COLLIE[1]) und CAMERON und RAMSAY[2]) gezeigt. Sicherlich ist das Verhältnis der Dampfdrucke zu den Partialdrucken in Luft für Krypton und Xenon bei weitem grösser als im vorliegenden Versuch für die Emanation. Den Schluss, dass Krypton und Xenon aus einer Lösung in flüssigem Argon annähernd ebenso quantitativ adsorbiert werden müssen wie die Emanation im beschriebenen Versuch, darf man mit noch grösserer Berechtigung ziehen, wenn man bedenkt, dass, wie oben gezeigt wurde, Krypton und Xenon bei $-93°$ C noch vollständig adsorbiert bleiben, und dass die Temperatur im vorliegenden Falle noch um etwa 100° C unter dieser Temperatur liegt.

Da die Desorption des Argons bei einer Temperatur vollzogen werden kann, bei der Krypton und Xenon noch praktisch vollständig adsorbiert bleiben, ist danach der Weg gewiesen, wie es gelingen muss, die schweren Edelgase quantitativ vom Argon abzuscheiden, auch wenn sie in so geringer Konzentration wie in der atmosphärischen Luft vorhanden sind, und auch für eine Bestimmung des Krypton- und Xenongehalts der Luft scheint dies der einzig gangbare Weg zu sein.

E. Adsorptionsisothermen von Argon, Krypton und Xenon.

I. Allgemeines.

Wie schon eingangs erwähnt, liegen exakte Messungen über die Adsorption schwerer Edelgase nur für Argon vor[3]), und diese Messungen sind schon zum Teil unter dem Gesichtspunkt ausgeführt worden, dass wegen der chemischen Indifferenz des Argons hierbei der Adsorptionsvorgang in besonders einfacher Form zu studieren sei. Die Gesetzmässigkeiten der Adsorption verschiedener Gase an demselben Adsorptionsmittel mussten bei vergleichenden Messungen und Berechnungen aller Edelgase besonders klar zutage treten. Wir berichten im folgenden über unsere ersten Versuche in dieser Richtung, die wir mit Argon, Krypton und Xenon ausgeführt haben und wir hoffen, dass es dem einen von uns (W.) möglich sein wird, diese Arbeit auf alle Edelgase und Gemische derselben auszudehnen.

---

[1]) RAMSAY und COLLIE, Pr. Roy. Soc. **73**, 470. 1904. [2]) CAMERON und RAMSAY, J. chem. Soc. London **91**, 1266. 1907. Jb. Rad. **4**, 253. 1907. Radium **4**, 394. 1907. [3]) J. DEWAR, Pr. Roy. Soc. **74**, 122, 127. 1904. Encycl. Brit. **16**, 751. 1912. Engineering **15**, 6. 1906. **26**, 6. 1917. I. F. HOMFRAY, Z. physikal. Ch. **74**, 129. 1910. E. DENNINGER, loc. cit.

Adsorbiert man bei einer bestimmten konstanten Temperatur a cm³ eines Gases (an 1 g Adsorptionsmittel) und misst nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts die zu jedem a gehörenden Drucke p, so erhält man Adsorptionsisothermen, die in erster Annäherung durch die allgemeine parabolische Gleichung

$$a = \alpha \cdot p^{\frac{1}{n}}$$

dargestellt werden können[1]), in der α und $\frac{1}{n}$ Konstanten sind. Diese Gleichung gibt die Adsorptionsisotherme bei Drucken bis zu 100 mm Hg ohne grosse Fehler wieder, wie durch die folgenden Messungen bestätigt wird, nach denen die von uns gemessenen Adsorptionsisothermen im log a—log p-Diagramm tatsächlich keine wesentlichen Abweichungen von der geforderten Geradlinigkeit zeigen.

II. Die Reinigung der Gase für die Messungen.

Die im Abschnitt „Trennung der schweren Edelgase durch Desorption" beschriebene Methode wurde zur vollkommenen Reinigung des Kryptons und Xenons für alle folgenden Messungen benutzt. Die Vorräte an diesen Gasen wurden in den in Fig. 1 mit N und O bezeichneten Adsorptionskohlegefässen zur Aufbewahrung adsorbiert. Die darin enthaltene Kohle war vorher sorgfältig durch Erhitzen im Hochvakuum auf 400° C von allen adsorbierten Gasen befreit worden. Krypton und Xenon wurden für jede einzelne Messung in der Weise gereinigt, dass für die Reinigung des Kryptons die Kohle in einem Aluminiumblockthermostaten auf —93° C gekühlt und bei dieser Temperatur alles eventuell adsorbierte Argon abgepumpt wurde, bis kein messbarer Druck mehr über der Kohle herrschte, dann wurde in einem Bad von Kohlensäureschnee-Äther auf —80° C erwärmt, und bei dieser Temperatur reines Krypton in Freiheit gesetzt. Im zweiten Falle, wenn reines Xenon erhalten werden sollte, wurde die Kohle sofort auf —80° C abgekühlt und bei dieser Temperatur alles eventuell adsorbierte Krypton und Argon abgepumpt. Durch weiteres Erwärmen konnte reines Xenon von der Kohle abgesaugt werden. Die Reinheit der Gase wurde wieder durch die Konstanz der Dichte und der Dampftension geprüft.

---

[1]) Vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie, Bd. I. 4. Aufl. Leipzig 1930. S. 155.

III. Die Messungen.

Wie schon oben erwähnt, standen uns zu unseren Messungen nur je 35 cm³ Krypton und Xenon zur Verfügung, die Messungen über 100 mm hätten deshalb schon nicht mehr mit der gleichen Genauigkeit ausgeführt werden können. Sie hatten aber zunächst nicht so grosses Interesse für uns, weil die befriedigende mathematische Darstellung der Adsorptionsvorgänge bei diesen höheren Drucken komplizierter wird und die Auffindung einfacher Gesetzmässigkeiten aus diesem Grunde in einem Druckgebiet, wo die oben angeführte Formel ihre Gültigkeit hat, aussichtsreicher sein musste. Aus diesem Grunde können wir auch auf die Diskussion aller jener Ableitungen verzichten, die sich mit der Darstellung der Adsorptionsvorgänge in einem sehr weiten Druckbereich befassen.

Die ersten Messungen wurden nach der von den genannten Autoren[1]) benutzten Methode ausgeführt. Die zur Adsorption verwendeten Gase wurden nach sorgfältiger Reinigung in die Messbürette *G* (Fig. 1) gebracht und ihr Volumen nach Bestimmung des Barometerstandes und der Raumtemperatur gemessen. Dann wurde ein Teil aus der Bürette mit dem Adsorptionsmittel in Berührung gebracht und der in der Bürette verbleibende Gasrest wieder gemessen. Die Differenz ergab die Grösse des adsorbierten Gasvolumens, das auf 0° C und 760 mm umgerechnet wurde. Die tatsächlich adsorbierten Mengen Gas wären exakt nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts als Differenz des hinzugefügten Volumens a' und des in der Gasphase verbleibenden Volumens v_0 zu ermitteln; also:

$$a = a' - \frac{vp}{760};$$

in dieser Gleichung bedeutet v das Volumen der Adsorptionsapparatur, vermindert um das Volumen der aktiven Kohle und p, den gemessenen Druck nach Gleichgewichtseinstellung. Der Wert $\frac{vp}{760}$ konnte bei unseren Versuchen vernachlässigt werden, weil seine Grösse innerhalb der Messgenauigkeit von a' lag; es wurde daher $a = a'$ gesetzt. Als Adsorptionsmittel diente für alle Messungen 1 g Chlorzinkkohle der I. G. Farbenindustrie AG. (Bayer, Leverkusen). Es befand sich in einem mit dem Manometer *K* (Fig. 1) verbundenen Kondensations-

---

[1]) Vgl. Anm. 3, S. 15.

gefässchen L_{II} (Fig. 2), und wurde vor Beginn jeder Messreihe in einem Öfchen aus Bergkristall mit Chromnickeldrahtwiderstandsbeheizung auf 400° C erhitzt und so lange evakuiert, bis das ebenfalls mit dem Kondensationsgefäss in Verbindung stehende MacLeod-manometer keinen messbaren Druck mehr anzeigte.

Es wurden Messungen bei rund −80° C (−80·5°, −79·7°, −79·5° C), bei −18° und 0° C ausgeführt. Für die Herstellung der Temperatur von −80° C wurde in einem Dewar-Gefäss Kohlensäureschnee und Äther gemischt. Diese Mischung konnte durch Rühren leicht auf ± 0·2° C konstant erhalten werden; für die Messung bei −18° C wurde Ammoniumnitrat in Wasser gelöst und die Lösung ebenfalls in einem Dewar-Gefäss gerührt, für die Messung von 0° C wurde Eis und Wasser verwendet. Das zu adsorbierende Gas wurde aus der Bürette mit der Adsorptionskohle in Berührung gebracht und der Druck über der adsorbierten Phase nach Einstellung des Gleichgewichts festgestellt. Zur Druckmessung diente für niedere Drucke (unter 5 mm) das MacLeod-Manometer, die höheren Drucke wurden am Quecksilbermanometer *K* abgelesen. Die Einstellung des Gleichgewichts nahm für jeden Punkt einer Isothermenkurve — immer rund 2 cm³ Gas — im Durchschnitt 3 Stunden in Anspruch. Es war zu erwarten, dass sich die Gleichgewichtseinstellung viel rascher vollziehen würde, wenn man zuerst das ganze zur Verfügung stehende Gasvolumen adsorbierte und nach der Einstellung des Gleichgewichts für diese adsorbierte Menge sukzessive kleine, genau gemessene Gasmengen vom Adsorptionsmittel abpumpte, was mit dem beschriebenen Pumpenaggregat sehr rasch und einfach durchzuführen ist. Es wurde für die Adsorptionsisotherme des Xenons bei 0° C festgestellt, dass die nach der letzten (Desorptions-)Methode gemessenen Werte mit den nach der ersten Methode erhaltenen Punkten der Adsorptionsisotherme auf der Kurve zusammenfielen. Da eine Gleichgewichtseinstellung nach der zweiten Methode nur ungefähr ein Viertel der genannten Zeit erforderte, wurden die folgenden Isothermen nach dieser gemessen und nur noch bei einer Kurve (Krypton bei −79·7° C) zur Kontrolle einige Punkte durch sukzessive Vergrösserung des adsorbierten Gasvolumens bestimmt.

Die Werte für die Messungen der Adsorptionsisothermen sind in Tabelle 4 bis 9 verzeichnet, die adsorbierten Gasvolumina sind darin auf 0° C und 760 mm *Hg* reduziert. In Fig. 4 stellen die Kurven I bis VI die graphischen Bilder der Isothermen dar.

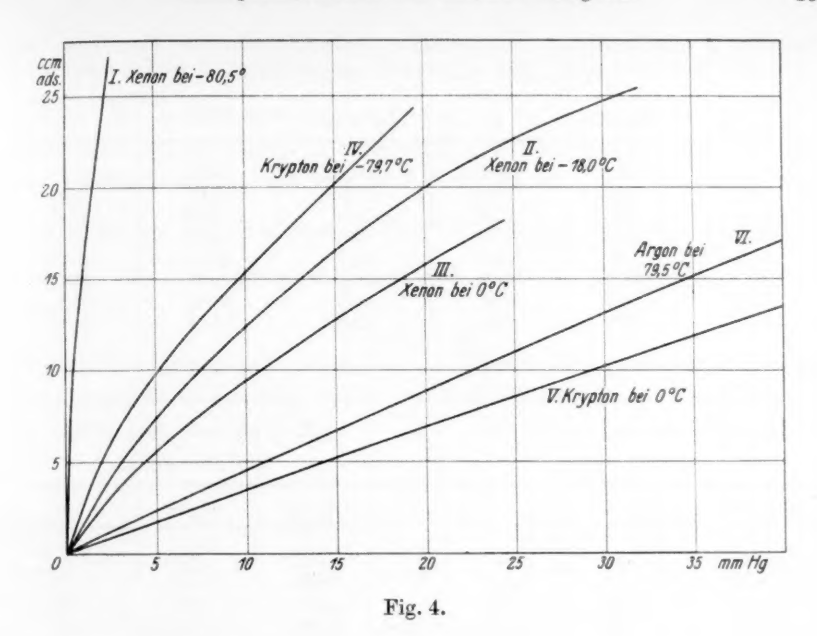


Fig. 4.

Tabelle 4 (siehe Fig. 4, Kurve I). Adsorptionsisotherme des Xenons bei −80·5° C (192·7° abs.).

a beob. (cm³ ads. Gas pro 1 g Kohle auf 0° und 760 mm *Hg* reduziert)	*a* ber.	*p* (Druck über der adsorbierten Phase in mm *Hg*)
4·01	3·94	0·087
10·52	10·75	0·50
12·2	12·04	0·61
13·7	13·24	0·72
16·1	16·44	1·05
23·95	24·48	2·1

Tabelle 5 (siehe Fig. 4, Kurve II). Adsorptionsisotherme des Xenons bei −18·0° C (255·2° abs.).

a beob.	*a* ber.	*p*
6·43	6·53	4·1
9·6	9·64	7·2
13·6	13·48	11·7
16·75	16·38	15·5
19·0	18·65	18·7
20·95	20·74	21·8

Tabelle 6 (siehe Fig. 4, Kurve III). Adsorptionsisotherme des Xenons bei 0° C (273·2° abs.).

a beob.	*a* ber.	*p*	*a* beob.	*a* ber.	*p*
2·52	2·49	1·80	10·64	10·66	11·9
3·64	3·64	2·95	10·8*	11·0	12·6
4·38	4·34	3·70	13·3	13·32	15·9
4·76*[1]	4·74	4·15	14·67	14·77	18·18
5·60	5·72	5·30	16·7	16·72	21·35
7·0	7·04	6·95	18·3	17·91	23·35
8·13	8·23	8·5	21·0	20·42	27·7
8·5*	8·80	9·3	22·07	21·55	29·7

Tabelle 7 (siehe Fig. 4, Kurve IV). Adsorptionsisotherme des Kryptons bei −79·7° C (193·5° abs.).

a beob.	*a* ber.	*p*
5·98	5·54	2·45
7·76	7·13	3·5
10·1	9·45	5·2
12·35	11·91	7·2
16·45	16·31	11·2
18·05	17·93	12·8
19·72	19·69	14·6
21·1	21·11	16·1

Tabelle 8 (siehe Fig. 4, Kurve V). Adsorptionsisotherme des Kryptons bei 0° C (273·2° abs.).

a beob.	*a* ber.	*p*
1·41	1·43	4·2
2·44	2·41	7·1
4·13	4·15	12·2
5·54	5·51	16·2
7·11	7·00	20·6
8·81	8·98	26·4
14·70	14·79	43·5
17·95	17·78	52·3

Tabelle 9 (siehe Fig. 4, Kurve VI). Adsorptionsisotherme des Argons bei −79·5° C (193·7° abs.).

a beob.	*a* ber.	*p*
0·37	0·38	0·7
1·30	1·38	2·9
2·7	2·77	6·05
3·9	3·99	8·9
6·14	5·97	13·6
9·3	9·26	21·6
16·83	16·43	39·5
27·1	26·57	65·5

IV. Auswertung der Messungen.

Die in den Tabellen 4 bis 9 angeführten und in der Fig. 4 graphisch wiedergegebenen Messungen lassen sich sämtlich durch die Isothermengleichung

$$a = \alpha \cdot p^{\frac{1}{n}}$$

[1]) Die mit * versehenen Messpunkte sind durch sukzessive Vergrösserung des adsorbierten Gasvolumens, die anderen durch Abpumpen kleiner Gasmengen von der gesamten adsorbierten Menge gemessen.

darstellen. Die Konstante $\frac{1}{n}$ bedeutet den Tangens des Neigungswinkels der Isothermen im $\log a - \log p$-Diagramm gegen die $\log p$-Achse und wurde durch Ausmessung des Neigungswinkels der logarithmischen Isothermen ermittelt. α wurde durch Einsetzen der $\frac{1}{n}$-Werte und der gemessenen Werte für a und p in die Formel berechnet. In der folgenden Tabelle 10 sind die Konstanten wiedergegeben.

Tabelle 10.

Gas	$T_{abs} = 193$		$T_{abs} = 255{\cdot}2$		$T_{abs} = 273{\cdot}2$	
	α	$\frac{1}{n}$	α	$\frac{1}{n}$	α	$\frac{1}{n}$
Argon. . . .	0·500	0·950	(0·0764)	(1·0)	(0·0581)	(1·0)
Krypton . .	2·927	0·711	(0·497)	(0·885)	0·340	1·0
Xenon . . .	15·99	0·574	2·458	0·692	1·583	0·77

Bei Betrachtung dieser Konstanten zeigte sich eine so stetige Änderung mit der Temperatur einerseits und mit zunehmendem Atomgewicht der Edelgase andererseits, dass eine Interpolation bzw. Extrapolation der in der Tabelle in Klammern angeführten Werte für die im folgenden gezogenen Schlüsse zulässig ist.

Der α- und $\frac{1}{n}$-Wert des Kryptons bei 255·2° abs. wurde nach der Proportion

$$\frac{\alpha_{X\,193} - \alpha_{X\,255}}{\alpha_{Kr\,193} - (\alpha_{Kr\,255})} = \frac{\alpha_{X\,255} - \alpha_{X\,273}}{(\alpha_{Kr\,255}) - \alpha_{Kr\,273}}$$

ermittelt. Die α- und $\frac{1}{n}$-Werte für Argon bei 255·2° abs. und 273·2° abs. wurden analog errechnet.

Diese Zusammenstellung der Konstanten ermöglicht es nun, auf graphischem Wege in dem Druckbereich von 0 bis 100 mm Hg für alle beliebigen Temperaturen zwischen 193° abs. und 273° abs. die Isothermen von Argon, Krypton und Xenon zu interpolieren. Fig. 5 zeigt eine Schar solcher Isothermen im $\log a - \log p$-System.

Man sieht zunächst, dass in Übereinstimmung mit den Angaben von FREUNDLICH die $\frac{1}{n}$-Werte mit steigender Temperatur sich zunehmend dem Werte 1 (Neigungswinkel = 45°) nähern und mit zu-

nehmender Flüchtigkeit des Gases die Isothermen gleicher Temperatur gleichfalls steiler werden. Die a-Werte werden mit abnehmender Flüchtigkeit sehr viel grösser. Entsprechend steigen die a-Werte von Gas zu Gas mit steigendem Atomgewicht rasch an. Diese Isothermenschar hat uns dazu gedient, graphisch weitere Beziehungen abzuleiten.

Die durch verschiedene log a-Werte gelegten Horizontalen liefern im $p - T$-Diagramm aufgetragen die Isosteren, das sind also die in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragenen Drucke einer bestimmten Menge eines bestimmten Gases, das an 1 g Kohle adsorbiert

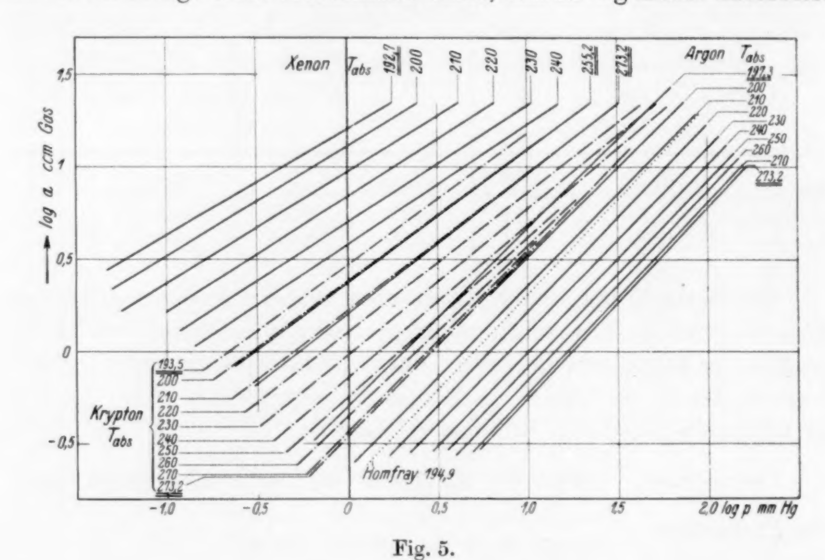


Fig. 5.

ist. Verschieden grosse Mengen des gleichen Gases an 1 g Kohle liefern eine Schar solcher $p - T$-Kurven (Isosteren), die einer Schar von Dampfdruckkurven verschiedener ähnlicher Substanzen mit verschiedenem Siedepunkt vergleichbar sind. Es verhält sich also eine bestimmte Menge eines adsorbierten Gases wie eine einheitliche Substanz mit charakteristischer Dampfdruckkurve, wobei Voraussetzung ist, dass das Volumen des Gasraums über der Kohle klein ist im Verhältnis zum adsorbierten Gasvolumen. Wir wollen für die Diskussion diese angenommenen „einheitlichen Substanzen" folgendermassen definieren: Sind a cm³ eines Gases G an 1 g Adsorptionsmittel adsorbiert, so bezeichnen wir dieses Adsorbat als G-Adsorbat$_a$. So gibt z. B. die Isostere I in Fig. 6 die Drucke des A-Adsorbats$_5$ in

Abhängigkeit von der Temperatur wieder. Je grösser der Index a des Adsorbats, desto höher liegt seine Druckkurve.

Kr-Adsorbat$_5$ hat z. B. bei 224° abs. denselben Druck wie das X-Adsorbat$_{20}$ und das Ar-Adsorbat$_1$. Bei höheren Temperaturen weist X-Adsorbat$_{20}$ einen höheren, unter 224° abs. einen niedrigeren Druck auf als Kr-Adsorbat$_5$. Man sieht also, dass unter Umständen ein schwereres Gas, wenn es in grösserer Menge adsorbiert ist als ein leichteres, „leichter flüchtig" erscheinen kann. Betrachtet man

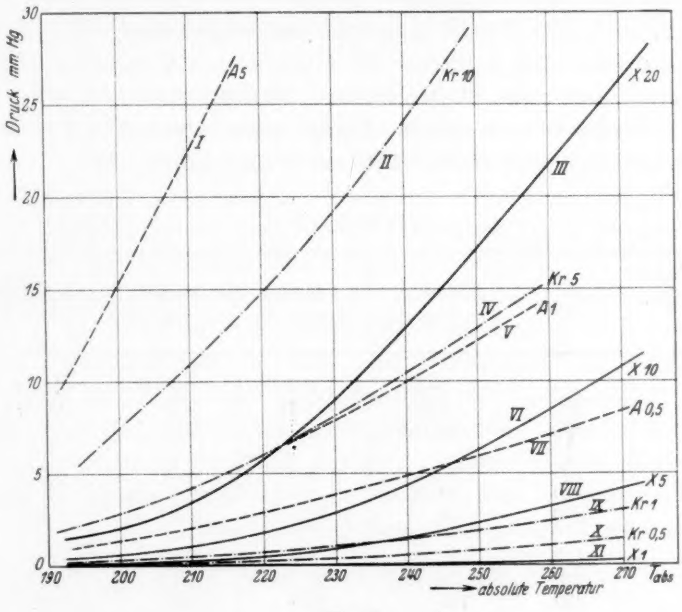


Fig. 6.

in einem Isosterendiagramm, wie es Fig. 6 zeigt, jene Punkte, wo zwei Isosteren sich schneiden, so sieht man, dass bei Temperaturen über dem Schnittpunkt stets das schwerere, bei Temperaturen unter dem Schnittpunkt immer das leichtere Gas den höheren Druck aufweist.

Ganz allgemein geht daraus hervor, dass die Abtrennung besonders einer kleinen Menge eines leichteren Gases von einer grösseren Menge eines schwereren Gases unter Umständen bei tiefer Temperatur und entsprechend niedrigen Drucken sehr gut durchführbar ist, während bei höheren Temperaturen eine Trennung unmöglich erscheint.

Für die quantitative Trennung von Gasen durch Adsorption folgt daraus, dass die Menge des anzuwendenden Adsorptionsmittels nach der Menge des schwereren Anteils im Gemisch zu bemessen ist. Hat man wenig schweres und viel leichtes Gas, so genügt eine viel kleinere Menge Kohle zur Trennung, als wenn die Mengenverhältnisse umgekehrt sind.

Aus einer vergleichenden Betrachtung der Isosteren ergibt sich ferner, dass der relative Druckunterschied von Argon : Krypton : Xenon um so grösser, also für die Trennung um so günstiger wird, je tiefer die Temperatur und je kleiner die adsorbierten Mengen pro Gramm Kohle sind, und zwar ist der letztere Einfluss besonders stark. Tabelle 11 gibt die Drucke der drei Edelgasadsorbate 1, 5 und 10 bei den drei absoluten Temperaturen 193°, 230° und 250° wieder.

Tabelle 11.

Adsorbierte Gasmenge in cm^3	T_{abs}	p *Ar* in mm *Hg*	p *Kr* in mm *Hg*	p *X* in mm *Hg*	Verhältnisse *Ar* : *Kr* : *X*
1	193	2·075	0·21	0·0076	272 : 27 : 1
	230	7·85	1·08	0·077	102 : 14 : 1
	250	12·1	1·95	0·23	53 : 8·5 : 1
5	193	11	2·5	0·13	85 : 19 : 1
	230	38·75	8	1	39 : 8 : 1
	250	59	12·5	2·5	21 : 4·6 : 1
10	193	22·75	5·5	0·45	50 : 12·2 : 1
	230	74	19·0	3·5	21 : 5·4 : 1
	250	118	29·5	7·4	16 : 4 : 1

Man sieht z. B., dass das Druckverhältnis der Adsorbate_{10} bei 250° abs. 16:4:1 ist, der Adsorbate_1 bei der gleichen Temperatur 53:8·5:1 und bei der Temperatur 193° abs. 272:27:1. Wenn diese Zahlen infolge der ausgeführten Extrapolation bzw. Interpolation auch mit gewissen Fehlern behaftet sind, so sind sie doch genau genug, um in der Grössenordnung ein durchaus richtiges Bild von den Adsorptionsverhältnissen der schweren Edelgase zu geben. Man kann in ganz analoger Weise für ein bestimmtes, zur Trennung vorliegendes Edelgasgemisch aus unseren Messungen die Drucke, Temperaturen und erforderlichen Mengen Adsorptionskohle ermitteln, um eine quantitative Trennung mit Sicherheit ausführen zu können. Die gegen-

seitige Beeinflussung verschiedener gleichzeitig adsorbierter Edelgase ist noch nicht näher untersucht worden. Bei kleinen Werten für a, wie sie für die Trennung am günstigsten sind, ist jedenfalls der Fehler nicht sehr gross, den man macht, wenn man vorläufig so rechnet, als lägen die Adsorbate getrennt nebeneinander vor. (Bei der Berechnung der erforderlichen Menge Adsorptionskohle ist bei zwei Gasen mit der doppelten Menge, bei drei Gasen mit der dreifachen Menge zu rechnen.) Ganz kurz sei in diesem Zusammenhang noch erwähnt, dass in dem früher beschriebenen Versuch das Radiumemanationsadsorbat einen Index von etwa 10^{-7} gegenüber einem sehr grossen a der Luft hatte.

In welchen Grenzen sich unsere Kurven auf Adsorptionskohlen anderer Herkunft umrechnen lassen, lässt sich nach unseren bisherigen Messungen noch nicht mit Bestimmtheit voraussagen. Immerhin ist es bemerkenswert, dass die Argonisotherme $-78 \cdot 3°$ C, die Frl. Homfray (loc. cit.) 1910 gemessen hat, und die auch in Fig. 5 punktiert eingetragen ist, durch Multiplikation des a-Wertes mit einer Konstanten in die von uns gemessene Isotherme der gleichen Temperatur übergeht. Es erscheint uns wahrscheinlich, dass durch eine einzige Isotherme eines Edelgases an einer Adsorptionskohle in dem Druckbereich unter 100 mm diese Kohle hinreichend charakterisiert werden kann, um die Drucke beliebiger Edelgasadsorbate bei beliebigen Temperaturen — immer innerhalb des von uns bearbeiteten Bereichs — angenähert rechnerisch ableiten zu können. Die Argonisotherme bei 0° C erscheint uns zu diesem Zweck besonders geeignet, weil sie leicht zu messen ist und der $\frac{1}{n}$-Wert nicht sehr verschieden von 1 sein kann, so dass eine aktive Kohle durch den a-Wert dieser Isotherme schon weitgehend definiert wäre.

Das Ziel weiterer Untersuchungen wird sein, die Messungen zunächst auch auf Neon und Helium auszudehnen, um durch einen Vergleich mit anderen Konstanten sämtlicher Edelgase die Gesetzmässigkeiten der Adsorption verschiedener verwandter Substanzen an dem gleichen Adsorbens in ihrer bei Edelgasen sicher einfachsten Form zu studieren. Eine Untersuchung über Adsorptionserscheinungen an verschiedenen Edelgasgemischen und über die Adsorptionsgeschwindigkeiten sowie vergleichende Messungen an verschiedenen Adsorptionsmitteln ist sicher ein geeigneter Weg, weitere Aufschlüsse über die Adsorptionserscheinungen im allgemeinen zu erhalten.

F. Zusammenfassung.

1. Die Literatur über Trennung der Edelgase durch Adsorption wird besprochen.

2. Es wird eine Methode zur quantitativen Trennung der Edelgase Argon, Krypton und Xenon mittels aktiver Kohle angegeben, die auf der fraktionierten „Desorption" bei bestimmten, durch Vorversuche ermittelten Temperaturen und niedrigen Drucken beruht.

3. Es wird gezeigt, dass Radiumemanation aus einer Lösung in flüssiger Luft durch eingetauchtes Silicagel vollständig adsorbiert wird. Daraus werden Schlüsse auf die Adsorption kleinster Mengen Krypton und Xenon aus Lösungen in flüssiger Luft oder Argon gezogen.

4. Es werden Adsorptionsisothermen von Argon, Krypton und Xenon bei Temperaturen von 193° abs., 255° abs. und 273° abs. gemessen und die Konstanten für die Isothermengleichung $a = \alpha \cdot p^{\frac{1}{n}}$ ermittelt, die in unserem Messbereich die Isothermen hinreichend genau wiedergibt.

5. Eine Schar graphisch ermittelter Isothermen wird zur Ableitung von Isosteren benutzt und es wird gezeigt, dass auf Grund der gewonnenen Resultate eine Vorausberechnung der zur Trennung beliebiger Edelgasgemische erforderlichen Mengen Adsorptionsmittel, Temperaturen und Drucke möglich ist.

Die Arbeit wurde mit Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, der wir zu grossem Dank verpflichtet sind.

Der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen AG., Höllriegelskreuth, besonders Herrn Dr. F. Pollitzer, danken wir herzlich für die leihweise Überlassung von Edelgasen.

Herrn Geheimrat Franz Fischer, der durch sein Entgegenkommen die Ausführung dieser im Chemischen Institut der Universität Berlin begonnenen Arbeit im Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, ermöglichte, sind wir zu grossem Dank verpflichtet.

Schmelzpunkte und Dampfdrucke von Krypton und Xenon[1]).

Von

Kurt Peters und Kurt Weil.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 4. 30.)

Die Schmelzpunkte von Krypton und Xenon wurden nach zwei Methoden neu bestimmt und Messungen der Dampfdrucke der beiden schweren Edelgase ausgeführt.

A. Einleitung.

Die erste Angabe über den Schmelzpunkt des Kryptons machten LADENBURG und KRÜGEL[2]). RAMSAY und TRAVERS[3]) geben in ihrer umfassenden Abhandlung über „Argon und seine Begleiter" Werte für die Schmelzpunkte von Krypton und Xenon an, die sie jedoch selbst als „angenähert" bezeichnen. In der gleichen Arbeit finden sich auch Angaben über den Dampfdruck der beiden Edelgase.

LADENBURG und KRÜGEL geben für den Schmelzpunkt des Kryptons $-147°$ C an, RAMSAY und TRAVERS für den des Kryptons $-169°$ C, für den des Xenons $-140°$ C. Eine Neubestimmung dieser Konstanten erschien wünschenswert.

Den Dampfdruck von Krypton und Xenon ermittelten RAMSAY und TRAVERS nur für wenige Temperaturen experimentell, und zwar beschränkten sich ihre Messungen auf Krypton und Xenon oberhalb des normalen Siedepunkts. Die übrigen von ihnen angegebenen Werte sind nach der Regel von RAMSAY und YOUNG aus zwei bekannten Drucken berechnet. RAMSAY[4]) berechnet danach den Dampfdruck des festen Kryptons und Xenons bei tieferen Temperaturen. Später haben PATTERSON, CRIPPS und WHYTLAW-GRAY[5]) noch einige Dampfdrucke des flüssigen Xenons gemessen. Im folgenden wird kurz über eine Neubestimmung der Schmelzpunkte und Dampfdrucke berichtet.

---

[1]) Vgl. K. WEIL, Dissertation, Bonn 1930. [2]) LADENBURG und KRÜGEL, Ber. Berl. Akad. 1900, 212. [3]) W. RAMSAY und M. TRAVERS, Pr. Roy. Soc. (A) **67**, 329. 1901; Z. physikal. Ch. **38**, 641. 1901. [4]) W. RAMSAY, Pr. Roy. Soc. (A) **71**, 421. 1903; Z. physikal. Ch. **44**, 74. 1903. [5]) PATTERSON, CRIPPS und WHYTLAW-GRAY, Pr. Roy. Soc. (A) **86**, 579. 1912.

B. Apparatur.

Die für die folgende Untersuchung verwandte Universalapparatur ist an anderer Stelle[1]) ausführlich beschrieben und es sei hier nur darauf verwiesen. Reinstes Krypton und Xenon für vorliegende Arbeit wurde nach der dort mitgeteilten Methode dargestellt und durch Dichte- und Dampfdruckbestimmungen der Reinheitsgrad wiederholt kontrolliert.

C. Bestimmung des Schmelzpunkts von Krypton und Xenon.

Für die Neubestimmung der Schmelzpunkte wurde die von Stock[2]) beschriebene Methode benutzt. Die Dimensionen des Apparats mussten sehr klein gewählt werden, weil für die Messungen nur etwa je 35 cm³ Krypton- und Xenongas zur Verfügung standen.

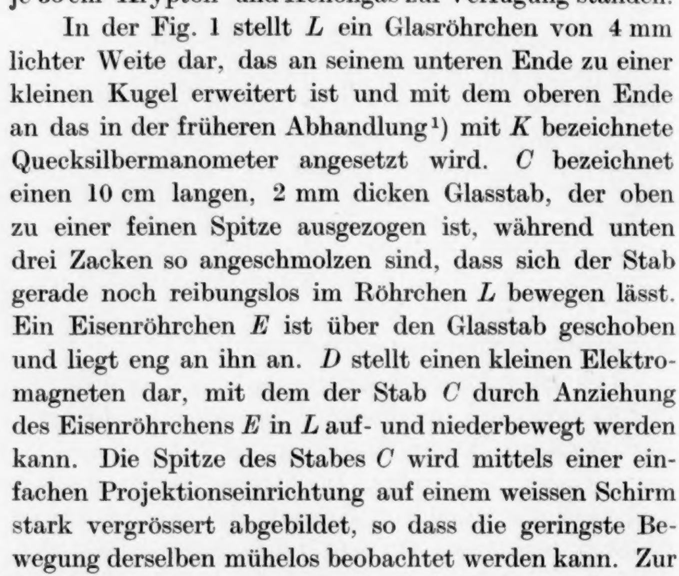


Fig. 1.

In der Fig. 1 stellt *L* ein Glasröhrchen von 4 mm lichter Weite dar, das an seinem unteren Ende zu einer kleinen Kugel erweitert ist und mit dem oberen Ende an das in der früheren Abhandlung[1]) mit *K* bezeichnete Quecksilbermanometer angesetzt wird. *C* bezeichnet einen 10 cm langen, 2 mm dicken Glasstab, der oben zu einer feinen Spitze ausgezogen ist, während unten drei Zacken so angeschmolzen sind, dass sich der Stab gerade noch reibungslos im Röhrchen *L* bewegen lässt. Ein Eisenröhrchen *E* ist über den Glasstab geschoben und liegt eng an ihn an. *D* stellt einen kleinen Elektromagneten dar, mit dem der Stab *C* durch Anziehung des Eisenröhrchens *E* in *L* auf- und niederbewegt werden kann. Die Spitze des Stabes *C* wird mittels einer einfachen Projektionseinrichtung auf einem weissen Schirm stark vergrössert abgebildet, so dass die geringste Bewegung derselben mühelos beobachtet werden kann. Zur Schmelzpunktbestimmung wird zunächst der Stab *C* mit dem Magneten hoch gehoben und das untere Ende von *L* mit flüssiger Luft gekühlt, so dass das langsam in den Apparat einströmende Gas in Form eines festen Ringes *A* an einer Stelle des Röhrchens festfriert. Ist alles Gas kondensiert, so wird auch der untere Teil von *C* abgekühlt, und der Stab mittels des Magneten vorsichtig auf den Ring des ver-

---

[1]) Kurt Peters und Kurt Weil, Adsorptionsversuche mit schweren Edelgasen. Z. physikal. Ch. (A) **148**, 1. 1930. [2]) A. Stock, Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 156. 1917.

festigten Gases aufgesetzt. Der ganze Apparat wird nun in einen Aluminiumblockthermostaten gesetzt und die Spitze von *C*, die in der Projektion besonders markiert ist, bei langsam steigender Temperatur beobachtet. Ist der Schmelzpunkt erreicht, so beginnt der Stab *C* im Röhrchen *L* nach unten zu sinken. Die Temperatur wird mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Platinwiderstandsthermometer bestimmt[1]), das sich in der gleichen Bohrung des Aluminiumblocks dicht neben dem Schmelzpunktapparat befindet. Der Druck beim Schmelzpunkt kann am Quecksilbermanometer beobachtet werden. Nach dieser Methode wurden die Schmelzpunkte von Krypton und Xenon ermittelt, und zwar wurde in je zwei übereinstimmenden Messungen der

Schmelzpunkt des Kryptons bei $-157{\cdot}0 \pm 0{\cdot}5^\circ$ C

und der

Schmelzpunkt des Xenons bei $-112{\cdot}0 \pm 0{\cdot}5^\circ$ C

gefunden[1]).

Die grosse Abweichung der gefundenen Werte von denen von Ramsay und Travers (Krypton -169° C und Xenon -140° C) liess eine Kontrolle durch die Bestimmung der Schmelzpunkte nach einer zweiten Methode wünschenswert erscheinen.

Zuvor wurde noch geprüft, ob unseren obigen Messungen nach der von Stock beschriebenen Methode in unserer kleinen Apparatur vielleicht gewisse Fehler anhaften. Eine Schmelzpunktbestimmung mit 30 cm^3 Ammoniakgas, das durch fraktionierte Destillation gereinigt war, erwies jedoch die grosse Zuverlässigkeit dieser Methode. Der Schmelzpunkt des Ammoniaks wurde zu $-75{\cdot}7 \pm 0{\cdot}5^\circ$ C ermittelt in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur[2]) angegebenen Werten.

Als zweite Kontrolle wurden Zeit-Dampfdruckkurven des Kryptons und Xenons bei langsam steigender Temperatur aufgenommen. Der Dampfdruck steigt innerhalb einer bestimmten Zeit bei zunehmender Temperatur stetig an. Während des Schmelzvorgangs bleibt dann der Dampfdruck eine messbare Zeit hindurch konstant,

---

[1]) Die Ablesegenauigkeit am Galvanometer der Messbrücke entsprach $\pm 0{\cdot}05^\circ$ C; die Eichung des Widerstandsthermometers ist jedoch von der Physikal.-Techn. Reichsanstalt nur auf $0{\cdot}5^\circ$ genau ausgeführt worden. Eine Nacheichung mit Dampfdruckthermometern wird eine Korrektur der Temperaturangaben in Richtung einer kleineren, als der bei den folgenden Messwerten angegebenen Fehlergrenzen ergeben. [2]) Landolt-Börnstein (Roth-Scheel), Physikalisch-chemische Tabellen, Berlin 1923, S. 358.

weil die Temperatur des Kondensats dabei unverändert bleibt. Die gemessenen Zeit-Dampfdruckkurven zeigen einen scharfen Knick und gehen für kurze Zeit parallel zur x-Achse, für Krypton bei $-157{\cdot}0°$ C, für Xenon bei $-112{\cdot}0°$ C, also genau bei jenen Temperaturpunkten, die auch nach der ersten Methode als die Schmelztemperaturen von Krypton und Xenon ermittelt worden waren.

Die Messung der Zeit-Dampfdruckkurven wurde zur Beobachtung des Erstarrungspunkts von Krypton und Xenon auch so ausgeführt, dass durch langsames Abkühlen flüssiges Krypton und Xenon in den festen Aggregatzustand übergeführt wurden. Dabei konnte beobachtet werden, dass der Druck sowohl des flüssigen Kryptons als auch des flüssigen Xenons stetig bis unter jenen Druck fiel, der in verschiedenen übereinstimmenden Messungen als der Druck der beiden Gase bei ihrem Schmelzpunkt ermittelt worden war, und dass erst bei einem niedrigeren Druck ein für den Erstarrungsvorgang charakteristischer Stillstand des Druckabfalls eintrat. Darauf stieg der Druck wieder ziemlich rasch genau bis zu dem Dampfdruck, der für die Schmelztemperaturen des Kryptons und Xenons gemessen worden war, an, um schliesslich bei weiterer Abkühlung regelmässig zu sinken. Die flüssigen Kondensate des Kryptons und Xenons lassen sich danach um einige zehntel Grade unter ihren Normalerstarrungspunkt unterkühlen. Der vorübergehende Druckanstieg beim Erstarren ist auf die Erwärmung der Substanz durch die frei werdende Schmelzwärme zurückzuführen. Diese Erscheinung trat nicht bei allen Messungen auf; in den Fällen, wo sie ausblieb, erstarrte das flüssige Kondensat, wenn es den Druck erreicht hatte, der früher für den Schmelzpunkt ermittelt worden war. In den Fällen, wo die Unterkühlungserscheinung beobachtet wurde, war der Druck, bei dem die Erstarrung eintrat, nicht immer der gleiche, sondern schwankte um wenige Millimeter. Immerhin war er um rund 10 mm niedriger als der Druck beim normalen Schmelzpunkt.

Es wurde beobachtet, dass flüssiges Krypton und Xenon beim raschen Abkühlen als völlig durchsichtige Masse erstarrt, während die Gase beim Übergang aus dem gasförmigen in den festen Zustand ein weisses, fein kristallines Kondensat bilden.

Bei $-185°$ C wurde bei der Messung der Zeit-Dampfdruckkurve des festen Kryptons ein Stillstand des Drucks während 1 Minute beobachtet, während die Temperatur im Thermostaten in dieser Zeit stetig um $0{\cdot}7°$ C angestiegen war. Der Druck fiel sodann wieder

einige Millimeter, um erst dann wieder in regelmässigem Verlauf anzusteigen. Diese Beobachtung lässt auf eine Umwandlung einer Modifikation des festen Kryptons in eine andere, die unter Wärmeverbrauch verläuft, schliessen.

D. Dampfdruckmessungen an Krypton und Xenon.

Die verwendete Apparatur bestand aus einem in der früheren Abhandlung mit L_1 bezeichneten Kondensationsgefässchen, das mit einem Quecksilbermanometer K verbunden war. Die Dimensionen von L_1 waren für die vorliegenden Messungen so klein gewählt, dass der Vorrat von je 35 cm³ der beiden Gase zur Ausführung einer Dampfdruckmessung bis zum Siedepunkt genügte. Das Volumen der zur Messung verwendeten Apparatur betrug ohne MacLeod-Manometer 4 cm³. Die Druckmessung erfolgte für niedrige Drucke mit dem MacLeod, während höhere Drucke am Quecksilbermanometer abgelesen wurden. Zur Temperaturmessung diente das Platinwiderstandsthermometer. Die Einstellung jeder gewünschten Temperatur wurde durch Kühlen eines Aluminiumblockthermostaten erreicht, der in einem versilberten Dewar-Gefäss stand. Der Block hatte zwei Bohrungen; die eine diente zur Aufnahme des Kondensationsgefässes und des Thermometers, in die zweite konnte flüssige Luft eingefüllt werden. Die Bohrung, in der sich das Kondensationsgefäss und das Thermometer befanden, wurde mit Watte dicht verschlossen. Da für die Messungen, wie schon erwähnt, nur relativ kleine Mengen Krypton- und Xenongas zur Verfügung standen, konnte der Durchmesser des Manometers für die Dampfdruckmessungen nicht grösser als 3 mm gewählt werden. Bei so engen Manometerröhren macht sich die Adhäsion des Quecksilbers schon sehr störend bemerkbar, wodurch natürlich die Messgenauigkeit beeinflusst wird. Es wurden zwar sorgfältigst gereinigte Glasröhren und mehrfach mit verdünnter Salpetersäure behandeltes und im Vakuum destilliertes Quecksilber verwendet, doch zeigten sich bei den Messungen mit steigender und fallender Temperatur Differenzen im abgelesenen Dampfdruck von einigen Zehntel Millimetern. Da auch die notwendigerweise angebrachte Korrektur für die Kapillardepression ziemlich gross war, verzichteten wir auch auf Kathetometerablesung und nahmen die Messungen mit Millimeterskala und Spiegelablesung vor.

Wir geben hier unsere Messungen wieder, die eine Extrapolation der normalen Siedepunkte mit einer Genauigkeit von $\pm 0{\cdot}5^\circ$ C er-

lauben und auch zur Berechnung der Verdampfungswärme hinreichen und wir verzichten vorläufig auf ausgedehnte thermodynamische Berechnungen der chemischen Konstanten usw. Es ist beabsichtigt, zur Wiederholung der Messungen mit grösseren Mengen der reinen Gase und genaueren Thermometern für den genannten Zweck eine höhere Genauigkeit anzustreben, und der eine von uns (K. Weil) ist bereits mit den Vorarbeiten hierzu beschäftigt.

Messergebnisse.

In den folgenden Tabellen 1 und 2 sind die Ergebnisse der Messungen zusammengestellt. In Fig. 2 gibt Kurve 1 die Dampfdruckkurve des Kryptons und Kurve II die des Xenons wieder.

Tabelle 1.
Dampfdrucke des festen und flüssigen Xenons.

Temperatur		Druck p in mm Hg
t° C	T abs.	
— 192·0	81·2	4·8
— 189·5	83·7	7·5
— 189·2	84·0	7·9
— 188·5	84·7	8·5
— 187·8	85·4	9·6
— 187·0	86·2	10·6
— 186·6	86·6	11·6
— 186·0	87·2	12·6
— 185·3	87·9	14·3
— 185·0	88·2	14·6
— 183·4	89·8	17·0
— 182·0	91·2	22·6
— 169·5	103·7	125·2
— 165·3	107·9	207·9
— 164·6	108·6	224·2
— 160·8	112·4	345·7
— 157·2	116·0	496·0
— 157·0	116·2	522·2 Smp.!
— 153·3	119·9	652·2
— 152·5	120·7	706·2
— 151·5	121·7	746·2

Tabelle 1a.

T abs.	p ber.
85	9·5
90	18·9
100	79·3
110	266·7

Tabelle 2.
Dampfdrucke des festen und flüssigen Xenons.

Temperatur		Druck p in mm Hg
t° C	T abs.	
— 178·0	95·2	0·3
— 169·5	103·7	1·0
— 164·6	108·6	2·0
— 162·0	111·2	3·0
— 159·0	114·2	4·3
— 157·0	116·2	6·0
— 152·3	120·9	10·0
— 143·2	130·0	32·5
— 140·0	133·2	45·7
— 139·0	134·2	53·0
— 138·0	135·2	60·0
— 131·7	141·5	110·7
— 131·0	142·2	124·8
— 130·0	143·2	132·2
— 129·8	143·4	140·5
— 128·0	145·2	166·5
— 127·0	146·2	185·0
— 124.0	149·2	227·5
— 122·0	151·2	275·0
— 118·1	155·1	373·5
— 117·5	155·7	390·5
— 117·3	155·9	398·0
— 117·0	156·2	407·0
— 116·9	156·3	415·5
— 116·3	156·9	449·0
— 114·9	158·3	476·0
— 112·0	161·2	615·5 Smp.!
— 111·8	161·4	622·4
— 111·5	161·7	630·0
— 109·2	164·0	741·0

Tabelle 2a.

T abs.	p ber.
90	0·15
100	0·63
110	2·56
120	9·51
130	32·1
140	98·1
150	248·9
160	543·3

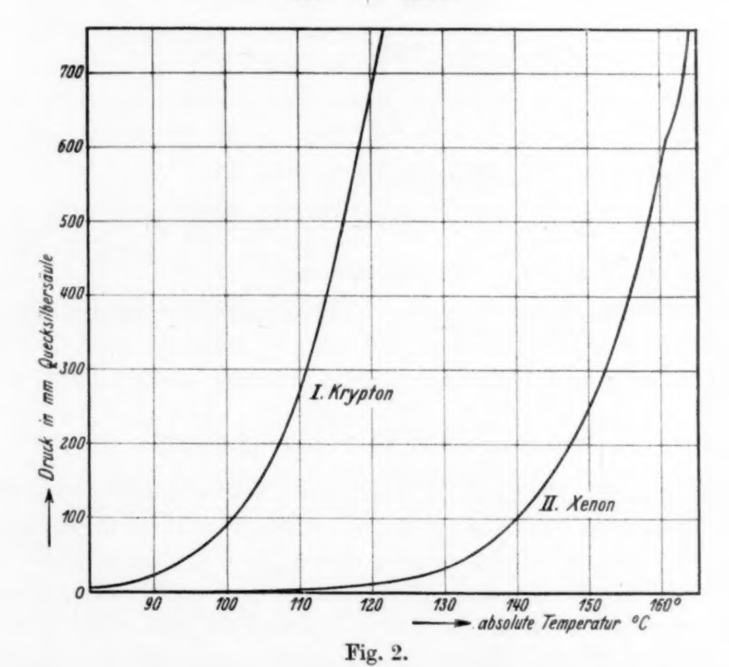


Fig. 2.

Die gemessenen Werte für die Dampfdrucke des festen und flüssigen Kryptons und Xenons wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ausgeglichen und zur Aufstellung empirischer Gleichungen für die Dampfdruckkurven benutzt. Einige Werte, die relativ starke Abweichungen zeigten, wurden eliminiert. Bei der Messung der Dampfdrucke hatte sich schon gezeigt, dass zeitweilig, offenbar durch Siedeverzüge, die sich durch unstetige Änderungen des Dampfdruckes bei gleichmässiger Temperaturerhöhung zu erkennen gaben, gewisse Unregelmässigkeiten auftraten. Die empirischen Gleichungen für die Dampfdruckkurven sind:

1. Krypton.

a) Fest: von 81·0° abs. bis 88·0° abs.

$$\log \cdot p_{mm} = 9{\cdot}0046 - \frac{868{\cdot}911}{T} + \frac{15767}{T^2}.$$

Von 88·0° abs. bis 116·0° abs.

$$\log \cdot p_{mm} = 8{\cdot}6179 - \frac{773{\cdot}12}{T} + \frac{10123}{T^2}.$$

b) Flüssig: von 116·0° abs. bis 121·5° abs.

$$\log \cdot p_{mm} = 4{\cdot}59765 - \frac{12{\cdot}298}{T} - \frac{24026{\cdot}6}{T^2}.$$

2. Xenon.

a) Fest: von 95·0° abs. bis 146·0° abs.

$$\log \cdot p_{mm} = 11{\cdot}0789 - \frac{1633{\cdot}0}{T} + \frac{50512{\cdot}5}{T^2}.$$

Von 146·0° abs. bis 158·1° abs.

$$\log \cdot p_{mm} = 4{\cdot}5175 - \frac{210{\cdot}35}{T} - \frac{79288}{T^2}.$$

b) Flüssig: von 158·1° abs. bis 163·8° abs.

$$\log \cdot p_{mm} = 5{\cdot}88563 - \frac{262{\cdot}42}{T} - \frac{38091}{T^2}.$$

Den gesamten Verlauf der gemessenen Dampfdrucke durch eine einzige Gleichung mit nur einem quadratischen Glied darzustellen, erwies sich als unmöglich, es sind daher für die oben angegebenen Teilbereiche die Konstanten getrennt nach dem Gaussschen Fehlergesetz berechnet worden. In Tabelle 1a und 2a sind einige Drucke angegeben, die für bestimmte Temperaturen nach diesen Gleichungen berechnet wurden.

Im Verlauf der Berechnungen wurden sowohl bei festem Krypton als auch beim festen Xenon Anzeichen für das Vorhandensein von Umwandlungspunkten beobachtet. Beim festen Krypton wurde ein solcher Punkt auch experimentell, wie S. 31 schon erwähnt, festgestellt, beim Xenon bedarf diese Vermutung noch einer Überprüfung.

Die normalen Siedepunkte des Kryptons und Xenons ergeben sich aus den empirischen Dampfdruckgleichungen durch Extrapolation:

Krypton 122·0° ± 0·5° abs. (−151·0° C)

Xenon 164·36° ± 0·5° abs. (108·6° C).

Nach RAMSAY und TRAVERS liegen die normalen Siedepunkte von:

Krypton bei $-151{\cdot}67°$ C,

Xenon bei $-109{\cdot}1°$ C.

Die in Tabelle 1 und 2 angegebenen Werte für die Dampfdrucke von flüssigem Krypton und Xenon ergaben infolge ihrer geringen Anzahl eine empirische Gleichung, der nur angenäherte Gültigkeit beigemessen werden kann.

Die molare Verdampfungswärme lässt sich nach der von NERNST abgeänderten TROUTONschen Regel berechnen:

$$MQ = \mathrm{Kp}\,(9{\cdot}5 \log \mathrm{Kp} - 0{\cdot}007\,\mathrm{Kp}),$$

worin MQ die Verdampfungswärme/Mol und Kp den Siedepunkt bedeuten. Danach ergibt sich die Verdampfungswärme pro Mol:

für Krypton zu 2313·9 gcal,

für Xenon zu 3270·7 gcal.

Zusammenfassung.

Es werden die Ergebnisse von Schmelzpunktbestimmungen an Krypton und Xenon nach zwei Methoden mitgeteilt. Der Schmelzpunkt des Kryptons wurde zu $-157{\cdot}0°$ C, der des Xenons zu $-112{\cdot}0°$ C bestimmt.

Dampfdruckmessungen an reinem Krypton und Xenon wurden ausgeführt und die normalen Siedepunkte rechnerisch extrapoliert. Der Siedepunkt von Krypton liegt bei $-151°$ C, der des Xenons bei $-108{\cdot}6°$ C.

Die molaren Verdampfungswärmen wurden berechnet. MQ ist für Krypton 2313·9 gcal, für Xenon 3270·7 gcal.

Die Arbeit wurde mit Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, der wir zu grossem Dank verpflichtet sind.

Mülheim (Ruhr), K.W.I. für Kohlenforschung.

Beiträge zur Kenntnis der Oxydationsvorgänge von Motorbetriebsstoffen. III.

Von

E. Berl und **K. Winnacker.**

(Aus dem chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 3. 30.)

Die von den Verfassern in früheren Mitteilungen entwickelte Anschauung, dass der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen die Abspaltung von Wasserstoff vorausgeht und die entstehenden radikalartigen Bruchstücke molekularen Sauerstoff unter Bildung von Peroxyden anlagern, wird weiter ausgeführt. Moleküle, deren Symmetrie durch Aufnahme von Sauerstoff gestört ist und die infolgedessen leicht der Zersetzung unterliegen, zeigen erhöhte Oxydationsfähigkeit im Vergleich zu reinen Kohlenwasserstoffen. Ausser durch Zusatz von Alkohol kann die Oxydationsfähigkeit von Kohlenwasserstoffen auch dadurch gesteigert werden, dass man sie der Vorverbrennung unterwirft. Vorverbrannte Produkte, welche aldehydische und saure Anteile enthalten, unterliegen der Verbrennung mit reinem Sauerstoff schneller als reine Kohlenwasserstoffe.

In früheren Mitteilungen[1]) wurde über Versuche berichtet, welche die Oxydationsvorgänge verschiedener in Motortreibmitteln enthaltener Kohlenwasserstoffe zum Gegenstand hatten. Auf Grund experimenteller Ergebnisse wurde eine Theorie des Verbrennungsverlaufs aufgestellt. Der Anlagerung von Sauerstoff an das Molekül des Kohlenwasserstoffs muss die Abspaltung von Wasserstoff vorausgehen, die zur Bildung von radikalartigen Bruchstücken mit einer oder mehreren Bindungslücken führt. An solche freie Valenzen lagert sich Sauerstoff unter Bildung von Peroxyden an. Bei genügender Anreicherung zerfallen diese unter plötzlicher Freigabe einer grossen Wärmemenge und leiten durch Übertragung von aktivem Sauerstoff auf neue Moleküle des Brennstoffs eine turbulente Verbrennung ein.

Engler[2]) knüpft an die Fähigkeit eines Körpers, sich zu „autoxydieren" — d. h. durch Bildung und Zerfall von Peroxyden den eigenen

---

[1]) Berl, Heise und Winnacker, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 453. 1928. Berl und Winnacker, Z. physikal. Ch. (A) **145**, 161. 1929. [2]) Engler, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation.

Verbrennungsvorgang zu katalysieren —, die Bedingung, dass er über freie Valenzen verfügt, an denen die Anlagerung von molekularem Sauerstoff vor sich gehen kann. Die Geschwindigkeit der Reaktion richtet sich nach der Grösse der Energie, die geleistet werden muss, um solche Valenzen für die Anlagerung freizumachen.

Bei der Verbrennung der gesättigten Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe muss, um die Reaktion einzuleiten, eine Aktivierungsenergie aufgewendet werden, welche ausreicht, um die Lockerung und Lösung der $C-H$-Bindung (92000 kcal) zu bewirken. Durch den Zerfall der entstehenden Peroxyde wird eine grosse Wärmemenge plötzlich in Freiheit gesetzt, die sich aus der Reaktionswärme und der anfangs zugeführten Aktivierungsenergie zusammensetzt.

Im Zylinder des Vergasermotors wird das eingeführte Explosionsgemisch durch adiabatische Kompression erwärmt. Die hierbei zugeführte Energie kann ausreichen, um die zum Beginn des Oxydationsvorgangs notwendige Aktivierung zu bewirken. An überhitzten Stellen im Zylinderinneren erfolgt dann die Abspaltung von Wasserstoff und Bildung von Peroxyden. Wenn infolge zu geringer Kühlung die Wärmeverluste durch Strahlung und Ableitung nicht ausreichen, um die aus dem Zerfall der Peroxyde resultierende Energie abzuführen, wird kettenartig eine Folge von Reaktionen ausgelöst, deren Geschwindigkeit sich durch dauernde Wärmezufuhr bis zur Explosion steigert.

Dieser Vorgang erfolgt vor Einsetzen der elektrischen Zündung und verursacht das Selbstentzündungsklopfen. Auch nach Einsetzen der magnetischen Zündung vermögen die gesättigten Kohlenwasserstoffe durch den turbulenten Zerfall der aus ihnen gebildeten Peroxyde und die dadurch verursachte Drucksteigerung das Abbrennen des Brennstoff-Luftgemisches bis zu einer Geschwindigkeit zu steigern, welche die der langsam fortschreitenden Wärmewelle (einige Meter je Sekunde) um ein Vielfaches ($\sim$ 3000 m/sec) übertrifft. Die Ausbreitung der Flamme eilt der Kolbenbewegung weit voraus und verursacht eine brisante Explosion, die das Detonationsklopfen veranlasst.

Bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen gibt die grosse Anregungsenergie, deren der Verbrennungsvorgang bedarf, Anlass zur Entstehung sehr energiereicher Oxydationsprodukte, deren Zerfall eine Kette weiterer Reaktionen mit dauernd sich steigernder Geschwindigkeit auszulösen vermag.

Das Molekül des als klopffest bekannten Benzols weist auf Grund seines symmetrischen Baues und der inneren Absättigung der Valenzen eine solche Festigkeit gegenüber der thermischen Zersetzung auf (die Sprengungsenergie der aromatischen $C-H$-Bindung beträgt 101 kcal), dass bei der im Zylinder herrschenden Temperatur die Abspaltung von Wasserstoff und Bildung von Peroxyden nicht leicht erfolgen kann. Benzol-Luftgemische können im geschlossenen Rohr nicht zur Selbstentzündung gebracht werden[1]). Beginnt durch die Zündung die Verbrennung, so reicht die durch Bildung der ersten Oxydationsprodukte freiwerdende Wärme nicht aus, um in dem schwerverbrennlichen Gemisch eine Explosionswelle auszulösen. Die Verbrennung erreicht nie die Geschwindigkeit einer Detonation, sondern vollzieht sich in Form eines gleichmässigen Abbrennens. Die Flammengeschwindigkeit bleibt hinter der der Paraffinkohlenwasserstoffe zurück.

Aus früher mitgeteilten Versuchen[1]) ist bekannt, dass Äthylalkohol schon bei 250° mit Luft zu reagieren vermag. Im Äthylalkohol ist die Symmetrie des Äthanmoleküls durch Aufnahme eines Sauerstoffatoms gestört. Die Verbindung bedarf zur Auflockerung ihrer Bindungen einer geringeren Wärmezufuhr. Infolgedessen beginnt die Oxydation schon bei niedrigeren Temperaturen, als sie bei Verbrennung der gesättigten Kohlenwasserstoffe benötigt werden. Die dabei entstehenden Oxydationsprodukte bewirken eine weitere Sauerstoffübertragung. Da sie mit geringerem Aufwand an Aktivierungsenergie entstanden sind, genügt die aus ihrem Zerfall resultierende Energie, verbunden mit der gleichfalls geringeren Verbrennungswärme nicht, um eine Detonation des gesamten Gemisches hervorzurufen. Alkohol-Luftgemische können durch blosse Erhitzung nicht zur Selbstentzündung gebracht werden, weil die lokal gebildeten Oxydationsprodukte auf Grund ihres geringen Wärmeinhalts niemals Herde einer Detonation werden.

Zusätze von Alkohol vermögen deshalb einen an sich klopfenden Brennstoff klopffest zu machen. Das durch den Zusatz sauerstoffhaltige Gemisch unterliegt bei niedrigerer Temperatur der Verbrennung; auf dem Wege der Autoxydation wird der Sauerstoff auf weitere Moleküle übertragen. Der Zusatz bewirkt ein gleichmässiges Abbrennen des Gasgemisches. Die Flammengeschwindigkeit bleibt hinter der einer Detonation zurück.

---

[1]) Berl, Heise und Winnacker, I. Mitteilung, loc. cit., S. 471.

Im Gegensatz zu den metallorganischen Klopffeinden, welche die Oxydation hemmen und die Selbstentzündung im Zylinder verhindern, indem sie die Bildung von Peroxyden stören, wirkt der Alkohol als Sauerstoffüberträger und verursacht ein gleichmässiges Abbrennen des Gasgemisches.

Ausser durch Zusätze von Alkohol ist es möglich den Verlauf der Verbrennung dadurch zu beeinflussen, dass man durch geeignete Vorbehandlung in dem Brennstoff, der aus gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen besteht und deswegen zum Klopfen neigt, sauerstoffhaltige Verbindungen erzeugt, die die Rolle des Alkohols übernehmen.

Die mitgeteilten Versuche[1]), bei denen Hexan mit Luft über Eisenoxyd geleitet wurde, lieferten Kondensate mit beträchtlichem Aldehyd- und Säuregehalt. Je 100 g solchen Produkts addieren 4·5 g Bisulfit und neutralisieren 0·4 g Bariumhydroxyd.

In derselben Versuchsanordnung wurde ein auf solche Weise erhaltenes Kondensat in gleicher Weise wie beim ersten Male mit Luft gemischt und ein zweites und drittes Mal durch das Reaktionsrohr geleitet. Nach jeder Oxydation wurde die Bestimmung von Aldehyd und Säure in der üblichen Art vorgenommen. Ausserdem erfolgte die Entnahme einer Gasprobe.

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 1. **Stufenweise Oxydation von Hexan.** Temperatur 400°.

Oxyd. Stufe	Luft	End-gas	Endgasanalyse					Kond.	H_2O	Kondensat-analyse je 100 g Hexan	
			CO_2	C_nH_m	O_2	CO	N_2			Bisulf.	$Ba(OH)_2$
	l	l						g	g	g	g
Reihe 1.											
I.	60	60	2·8	0·8	6·0	1·2	89·2	67	9·5	4·98	0·44
II.	40	42·5	4·0	1·2	3·8	0·8	90·2	47	7·0	4·86	0·38
III.	28	30·5	4·6	1·0	2·6	0·9	90·9	30	4·8	4·90	0·42
Reihe 2.											
I.	60	61	2·5	0·9	6·5	0·4	89·7	62	9·0	4·48	0·40
II.	37	39	4·4	1·0	3·2	0·8	90·6	42	6·5	4·05	0·28
III.	25	27·5	4·6	0·6	2·0	1·0	91·8	15	4·5	4·62	0·41

[1]) Berl, Heise und Winnacker, I. Mitteilung, loc. cit., S. 643.

Die beigefügte Sauerstoffbilanz (Fig. 1) gibt einen Vergleich der drei Oxydationsschritte. Aus den Werten der Titration und Gasanalyse, sowie aus der Menge des entstandenen Wassers ist der an Oxydationsprodukte gebundene Sauerstoff errechnet. Von 100 Teilen Sauerstoff sind die angegebenen prozentualen Anteile in eine chemische Reaktion getreten, der Restbetrag — mit O_2 gekennzeichnet — ist als freier Sauerstoff verblieben.

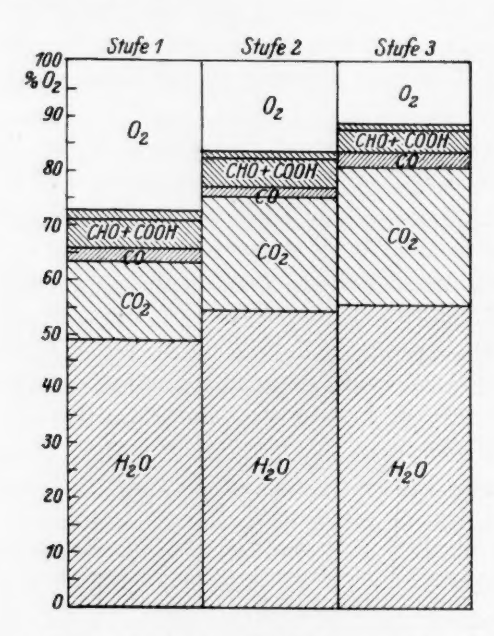


Fig. 1. Stufenweise Oxydation von Hexan.

Es geht eindeutig hervor, dass beim zweiten und dritten Male der an Oxydationsprodukte gebundene Sauerstoff zunimmt, während weniger unverbundener Sauerstoff die Apparatur verlässt. Die im Hexan zu Beginn der zweiten Oxydation vorgebildeten sauerstoffhaltigen Verbrennungsprodukte, die, wie früher dargelegt, grösstenteils aus ungesättigten Aldehyden und Säuren bestehen, lagern leicht molekularen Sauerstoff an und übertragen ihn auf weitere Moleküle. Ebenso wie durch Zusatz von Alkohol wird durch Vorhandensein sauerstoffhaltiger Oxydationsprodukte die Fähigkeit zur Autoxydation erhöht.

Grebel[1]) benutzt diese Erscheinung zur Herstellung eines klopffesten Brennstoffs. In einer geeigneten Vorrichtung, die im Motor vor den Verbrennungszylinder geschaltet wird, leitet er das Explosionsgemisch mit einer zur vollkommenen Verbrennung unzureichenden Luftmenge über einen erhitzten Metallkatalysator. Durch diese Vorbehandlung werden im Brennstoff Oxydationsprodukte erzeugt, die in der beschriebenen Art ein gleichmässiges Abbrennen des Gemisches bewirken. Ein derartig voroxydiertes Material zeigt die Eigenschaften eines kompressions- und klopffesten Brennstoffs.

In gleicher Weise beobachtet Moureu[2]) in seinen Arbeiten über die Autoxydation gesättigter Kohlenwasserstoffe, dass ein Material, das schon einmal der Oxydation unterworfen war, schneller Sauerstoff zu addieren vermag.

Dieser Verbrennungsverlauf, dessen Geschwindigkeit dadurch bestimmt wird, in welchem Masse an dem gesättigten Molekül Valenzen für die Addition von Sauerstoff frei werden, kann durch eine andere Versuchsanordnung deutlich gezeigt werden.

Brunner[3]) beobachtet die Oxydation von Hexan, das er in einem geschlossenen Glasgefäss mit Sauerstoff zur Reaktion bringt. Die an dem angeschlossenen Manometer abgelesene Druckänderung ist ein Mass für die Anlagerung von Sauerstoff. Er findet, dass bei einer Temperatur von 210° eine Induktionsperiode auftritt, während deren Dauer der Druck annähernd 20 Minuten ungefähr konstant bleibt. Dann setzt plötzlich ein Ansteigen des Druckes ein.

Ähnliche Versuche macht Layng[4]) mit *n*-Heptan, findet dabei aber ein gleichmässiges Ansteigen des Druckes.

Bei den eigenen Versuchen (Fig. 2) befindet sich eine Glaskugel von ungefähr 170 cm^3 Inhalt in einem Thermostaten, der elektrisch heizbar ist und dessen Temperatur durch eine elektrische Reguliereinrichtung auf $\pm 1°$ konstant gehalten werden kann. Die Kugel trägt einen Ansatz, der über einen Normalschliff mit der Manometerkapillare in Verbindung steht. Dieses Glasrohr ist unten aus dem Thermostaten geführt, um zu vermeiden, dass bei Zertrümmerung des Rohres Quecksilber in den heissen Behälter gerät. Zu Beginn des Versuchs wird die Kugel sorgfältig mit Bichromatschwefelsäure gereinigt und ge-

---

[1]) Grebel, Chaleur Ind. **9**, 418. 1928. [2]) Moureu, C. r. **184**, 413. 1927.
[3]) Brunner, J. chem. Soc. London **1928**, 1162. [4]) Layng, Ind. eng. Chem. **20**, 1048. 1928.

trocknet, schliesslich nach vorherigem Evakuieren mit trockenem, von CO_2 befreitem Sauerstoff gefüllt. Sodann wird auf den Schliff mittels einer Gummiverbindung eine Kapillarpipette aufgesetzt, die, wie aus der Figur ersichtlich, oben einen Glashahn mit Becher trägt und eine Ablesung auf 0·01 cm³ gestattet. Die Pipette wird mit einer bestimmten Menge des Kohlenwasserstoffs gefüllt. Schliesslich gibt man in den Becher ein genügendes Quantum Quecksilber. Durch Öffnen des Hahnes wird nun die Substanz mittels des Quecksilbers in die Kugel gedrückt. Das Quecksilber bildet gleichzeitig den Verschluss der Kugel gegen die Kapillare. Dann wird die Kugel in den Thermostaten gebracht. Die Erwärmung erfolgt möglichst schnell, jedoch bei sämtlichen Versuchen mit derselben Geschwindigkeit. Mit steigender Temperatur wird das Quecksilber in der Kapillare hochgedrückt und nun bei konstanter Versuchstemperatur beobachtet. In den meisten Fällen trat nach einer langen Induktionsperiode, während der die Druckänderung nur einzelne Millimeter betrug, eine plötzliche Reaktion ein, die meistens zur Zerstörung der Kapillare durch das heisse Quecksilber führte. In den Fällen, wo die Apparatur unversehrt blieb, wurde eine Gasprobe abgezogen und nach HEMPEL analysiert.

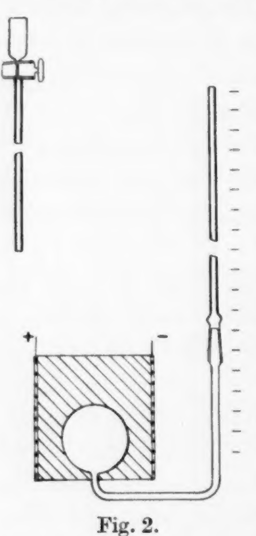


Fig. 2.
Oxydation von Hexan bei konstantem Volumen.

Die Versuche bestätigen die Befunde von BRUNNER: Nach einer gewissen Induktionsperiode findet eine plötzliche Reaktion statt. Ein allmähliches Ansteigen, wie es LAYNG beobachtet hat, lässt sich nicht feststellen. Es war im Gegenteil bei allen Versuchen eine anfängliche Druckabnahme zu bemerken, die jedoch so gering war, dass sie auf kleine Temperaturschwankungen im Thermostaten zurückgeführt werden kann.

Wählt man bei derselben Versuchsanordnung einen Stoff, der leicht molekularen Sauerstoff zu Peroxyden anlagert, so beobachtet man eine wesentlich schnellere Reaktion: 0·14 cm³ Äther, Dauer = 6 Stunden. Zertrümmerung der Kugel.

Wählt man ein Hexanpräparat, das nach Art der früheren Arbeiten mit Luft vorverbrannt ist und je 100 g Hexan 0·44 g $Ba(OH)_2$

Tabelle 2.

Versuch Nr.		Dauer Stunden	Druck-abnahme mm	Bemerkungen
I	0·142 cm³ C_6H_{14}	54	1	Zertrümmerung der Kugel
II	0·138 cm³ C_6H_{14}	76	3	Endgasanalyse[1]: CO_2 5·5; C_nH_m —; O_2 58·0; CO —; N_2 36·5

und 3·62 g $NaHSO_3$ verbraucht, so erhält man ein ähnliches Ergebnis: 0·15 cm³ Hexan, Dauer = 4 Stunden. Zertrümmerung der Kugel.

Es zeigt sich wiederum, dass das Vorhandensein von sauerstoffhaltigen Verbrennungsprodukten die Reaktion stark beschleunigt. Die Ergebnisse bekräftigen die Anschauung, die über den Verbrennungsverlauf geäussert wurde.

Während einer längeren Induktionsperiode geht die Abspaltung von Wasserstoff und Bildung von Peroxyden vor sich. Haben sich diese bis zu genügender Konzentration angereichert, so erfolgt der stark exotherme Zerfall. Die plötzlich freiwerdende Wärmemenge entzündet das gesamte Gemisch, so dass in den meisten Fällen das Reaktionsgefäss vollkommen zertrümmert wird. Sauerstoffhaltige Bestandteile übertragen den molekularen Sauerstoff auf dem Wege der Autoxydation auf die übrigen Moleküle und bewirken einen schnelleren Reaktionsverlauf.

Zusammenfassung.

Nachdem in früheren Mitteilungen ausgeführt worden ist, dass der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen die Abspaltung von Wasserstoff vorausgeht und die wasserstoffarmen Bruchstücke unter Bildung von Peroxyden molekularen Sauerstoff anlagern, wird in vorliegender Arbeit festgestellt, dass die Oxydationsfähigkeit des Brennstoffs in dem Masse zunimmt, als die Symmetrie des Moleküls durch Aufnahme von Sauerstoff gestört ist.

Im Brennstoff vorhandener Äthylalkohol überträgt durch seine Oxydation bei niedrigen Temperaturen den Sauerstoff an Moleküle des gesättigten Kohlenwasserstoffs, so dass ein gleichmässiges Ab-

[1]) Durch das Herausschleudern des Quecksilbers ist beim nachfolgenden Abkühlen Luft in die Kugel eingedrungen. Auf das ursprüngliche Gas rechnet sich ein CO_2-Gehalt von rund 12%.

brennen des Gemisches ohne momentane Selbstentzündung bewirkt wird.

Hexan, welches infolge von Vorbehandlung mit Sauerstoff geringe Anteile Aldehyde und Säure enthält, unterliegt leichter der Oxydation als unbehandeltes Hexan.

Die Oxydation von Hexan mit reinem Sauerstoff führt nach einer längeren Induktionsperiode, während welcher eine merkliche Reaktion nicht stattfindet, zu einer plötzlichen explosionsartigen Umsetzung. Durch Anwesenheit geringer Mengen voroxydierten Hexans, welches Aldehyde und Säuren enthält, wird diese Induktionsperiode abgekürzt und die heftige Reaktion früher ausgelöst.

Beiträge zur unvollständigen Dissoziation von typisch binären Salzen und zur Anwendung des Verdünnungsgesetzes auf dieselben in nicht wässerigen Lösungsmitteln.

Von

P. Walden.

(Eingegangen am 6. 4. 30.)

Unter Benutzung des klassischen Dissoziationsgrades von ARRHENIUS, d. h. $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$, wird gezeigt, dass in zahlreichen Lösungsmitteln, teilweise sogar in Wasser, zweiionige Salze, bzw. typische uni-univalente Salze ihr elektrisches Leitvermögen bei fortschreitender erheblicher Verdünnung im Sinne des OSTWALDschen Verdünnungsgesetzes $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ ändern. Die binären, gewöhnlich als „stark" bezeichneten Salze verhalten sich demnach in den entsprechenden Lösungsmitteln wie die sogenannten „schwachen" Elektrolyte (z. B. organische Säuren), und analog diesen sind sie als unvollständig dissoziiert anzusprechen.

Es ist von W. NERNST[1]) durch Messung der Verdünnungswärmen — in Gemeinschaft mit W. ORTHMANN[1]) und mit S. M. NAUDÉ[2]) — von typischen starken, analog gebauten Elektrolyten (Salzen) bei kleinen Konzentrationen der Nachweis geführt worden, dass „mehrfach auch in sehr verdünnten Lösungen die Verdünnungswärme nicht einmal dem Vorzeichen nach"[1]) den Forderungen der Theorie von DEBYE-HÜCKEL genügt, der allgemeine Schluss lautet: „In den wässerigen Elektrolytlösungen sind neben den freien Ionen auch chemisch gebundene Moleküle in meistens nicht zu vernachlässigenden Konzentrationen vorhanden, wie es die physikalische Chemie von Anfang an angenommen hat"[3]).

Refraktometrische Messungen verdanken wir K. FAJANS[4]), H. KOHNER und W. GEFFCKEN. FAJANS schloss auf das gleichzeitige Vorhandensein von neutralen, undissoziierten Molekeln und komplexen Ionen in den konzentrierten wässerigen Lösungen starker Elektro-

[1]) W. NERNST, Z. Elektrochem. **33**, 428. 1927. Z. physikal. Ch. **135**, 199. 1928.
[2]) NAUDÉ, Z. physikal. Ch. **135**, 209. 1928. [3]) NERNST, Z. physikal. Ch. **135**, 237. 1928. [4]) FAJANS, Trans. Farad. Soc. **23**, 357. 1927. Z. Elektrochem. **34**, 502. 1928.

lyte. KOHNER[1]) hat dann aus den Messungen an einer grossen Zahl von Salzen mit verschiedenwertigen Ionen das allgemeine Ergebnis abgeleitet, dass „der Dissoziationsgrad bei zunehmender Konzentration abnimmt". Aus einer kritischen Betrachtung dieser optischen Messungen gelangt auch E. LANGE[2]) zu dem Resultat, dass „eine Reihe von Tatsachen für diese unvollständige Dissoziation zu sprechen" scheinen.

Hinweise auf die Bildung undissoziierter Salzmolekeln haben auch H. v. HALBAN und J. EISENBRAND[3]) aus dem Verlauf der Absorptionskurven, z. B. von Nitratlösungen in relativ konzentrierten wässerigen Lösungen, entnehmen können.

Das Verhalten der starken Salze in nichtwässerigen Lösungen ist vielleicht für die Frage der vollständigen oder unvollständigen Dissoziation von grösserer Anschaulichkeit. Betrachten wir zuerst das Ergebnis der Messungen von Überführungszahlen der uni-univalenten Salze *LiCl*, *LiBr*, *LiJ* in Aceton. SERKOV[4]) hatte bereits gezeigt, dass diese Salze folgende n-Werte der Anionen geben ($t = 25°$):

Verdünnung v	Anion in Aceton	Anion in 75% Aceton + 25% Wasser
LiCl 20	$n_{Cl} = 1{\cdot}45$	0·58
LiBr 20	$n_{Br} = 0{\cdot}98$	0·57
LiJ 20	$n_J = 0{\cdot}79$	0·59

Die Anionenüberführung der binären starken Salze *LiCl* und *LiBr* in 100%igem Aceton ist ganz abnorm, sie entspricht genau dem Bilde, das wir uns von komplexen, wenig dissoziierten Molekeln [z. B. $(CdJ_2)_n$] in Wasser gemacht haben, wobei hier der Wasserzusatz eine Spaltung der Komplexe und eine erhöhte Ionendissoziation hervorruft.

Der Ersatz des Wassers durch Methylalkohol wirkt ähnlich spaltend, wie neuerdings BIRKENSTOCK[5]) nachweisen konnte, indem er konzentriertere Lösungen von *LiCl* und *LiBr* in Aceton, sowie in Aceton + Methylalkohol untersuchte.

---

[1]) KOHNER, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 427. 1929. [2]) LANGE, Physikal. Z. **29**, 765. 1928. [3]) H. v. HALBAN und EISENBRAND, Z. physikal. Ch. **132**, 401. 1928. [4]) SERKOV, Z. physikal. Ch. **73**, 566. 1910. [5]) BIRKENSTOCK, Z. physikal. Ch. **138**, 439. 1928.

In wässerigen Lösungen hat dann MacBain[1]) (gemeinsam mit P. J. van Rysselberge) die Frage in Angriff genommen, indem er die Überführung zweiwertiger Ionen in 0·05 mol. Lösungen, beim Zusatz eines genügenden Überschusses von Chlorionen oder Sulfationen, untersuchte, und zwar $CdSO_4$, $MgSO_4$, Li_2SO_4 und K_2SO_4 unter Zusatz von Sulfaten, bzw. die Chloride $MgCl_2$ und $CaCl_2$ unter Zusatz von NH_4Cl. „Die Überführung des Anions wird gehemmt oder oft umgekehrt, zum Beweis, dass das Sulfat- oder Chlorion sich mit den undissoziierten Molekeln zu Komplexionen vereinigt hat."

H. Bruns[2]), E. Thönnessen[3]) sowie Fr. Nies[4]) haben experimentell zeigen können, dass konzentrierte wässerige Lösungen von Cadmiumjodid bzw. CdJ_2, HgJ_2, NaJ und KJ, sowie $LiCl$ und $LiBr$ in Methyl- und Amylalkohol, insbesondere in Aceton und Aceton-Methylalkoholgemischen bei Jodzusatz die Leitfähigkeit erheblich steigern können. Namentlich trat diese Steigerung bei $LiCl$ in Aceton und Aceton + wenig CH_3OH hervor (oft bis über 2000%). Dieser Effekt wird nicht allein der Bildung von Polyjodiden zugeschrieben, sondern in der Hauptwirkung als die Sprengung der einfachen (undissoziierten) Molekeln, z. B. von $LiCl$, $LiBr$, NaJ und KJ, gedeutet. Zwangsläufig ergibt sich dann die Schlussfolgerung, dass diese Ergebnisse „zu der Theorie der vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte in schärfstem Widerspruch" stehen, bzw. dass Salze vom Typus des CdJ_2, auch in wässerigen Lösungen, sowie starke binäre Alkalisalze in den Alkoholen und in Aceton — bei grösseren Konzentrationen — undissoziierte Molekeln enthalten.

In diesem Zusammenhang sei auf die älteren Untersuchungen, z. B. von Dawson[5]) hingewiesen, der in Nitrobenzollösungen für die Jodide der Alkalimetalle und Ammoniumbasen die Steigerung der Leitfähigkeit (und Dissoziation) beim Zusatz von Jod erkannte. Ebenso gehören hierher die Messungen W. Plotnikows[6]) über die gesteigerte Leitfähigkeit von Jodkalium in dem sehr schlecht ionisierenden Brom (als Solvens) bei Zusatz von Jod.

Es sind dann weiter die Versuche von A. R. Martin zu nennen; dieser Forscher untersuchte in sehr verdünnten Lösungen von

---

[1]) MacBain und P. J. van Rysselberge, J. Am. chem. Soc. **50**, 3009. 1928.
[2]) Bruns, Z. Physik **34**, 751. 1925. [3]) Thönnessen, Z. Physik **41**, 810. 1927.
[4]) Nies, Z. physikal. Ch. **138**, 447. 1928. [5]) Dawson, J. chem. Soc. London **93**, 1308, 2063. 1908. [6]) Plotnikow, Z. physikal. Ch. **116**, 111. 1925.

Benzonitril[1]) eine Zahl von uni-univalenten Salzen (KJ, NaJ, LiJ, $LiBr$ und $AgNO_3$) bei $t = 0°$ bis $70°$. Aus seinen Messungsergebnissen konnte er 1. die Abweichungen der Neigung der $\lambda - \sqrt{c}$-Kurven von der ONSAGER-DEBYE-HÜCKELschen Theorie nachweisen, und 2. die Gesamtheit der Leitfähigkeits—Konzentrationskurven durch eine Dissoziation wiedergeben, welche durch das Massenwirkungsgesetz beherrscht wird, falls für die Ionenbeweglichkeit die mit der Konzentration variierende Beeinflussung durch die COULOMBschen Kräfte im Sinne der Theorie von DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER berücksichtigt wird, demnach ergab sich für diese typischen starken Salze eine unvollständige Dissoziation, die erst in ausserordentlich hohen Verdünnungen in eine vollständige überging. In einer weiteren Untersuchung[2]) über die Dissoziationswärmen zeigte derselbe Autor, dass in der Benzonitrillösung für die Salze (NaJ und KJ) die beobachteten und die berechneten Ionenradien dieselbe Grösse haben, demnach die undissoziierten Molekeln in der Lösung denjenigen im Dampfzustand gleichen.

Schliesslich sei noch auf meine[3]) eigenen Untersuchungen über das Leitvermögen von typischen binären Elektrolyten (Salzen) in den schwachen nichtwässerigen Ionisierungsmitteln verwiesen. Es wurde gezeigt, dass z. B. in Halogenkohlenwasserstoffen im Gebiet grosser Verdünnungen das OSTWALDsche Verdünnungsgesetz mit dem klassischen Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ sich für starke Salze annähernd ebenso bewährt, wie es für schwache Elektrolyte in wässerigen Lösungen der Fall ist. Andererseits ist schon vor längerer Zeit von mir auf den augenscheinlichen Unterschied[4]) zwischen Salzen gleichen Typus KA hingewiesen worden, indem die elektrische Leitfähigkeit, z. B. solcher mono-, di-, tri- und tetraalkylierten Ammoniumsalze, sowohl von der Natur des Kations, als auch von der Natur des Halogenanions ganz auffallend beeinflusst wird, dabei sind die Ionenbeweglichkeiten nur wenig verschieden. Dieser Unterschied in der „Stärke" einfach gebauter Elektrolyte (Salze) trat auch in den Dielektrizitätskonstanten (DK) ε ihrer Lösungen zutage[5]), der Verlauf

[1]) MARTIN, J. chem. Soc. London **1928**, 3270. [2]) MARTIN, Phil. Mag. **8**, 547. 1929. [3]) WALDEN, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 427. 1929, siehe auch **140**, 108. 1929. [4]) WALDEN und CENTNERSZWER, Bl. Acad. Sci. Petersburg **1901**, Juni. [5]) WALDEN, Bl. Acad. Sci. Petersburg **6**, 305. 1912. WALDEN, ULICH und WERNER, Z. physikal. Ch. **116**, 261. 1925. **124**, 405. 1926. **129**, 389. 1927.

der ε, V-Kurven (V = Verdünnung) liess eine Differenzierung dieser Salze in „starke" und „schwache" zu.

Nunmehr wollen wir einen Querschnitt durch die Lösungs- oder Ionisierungsmittel legen, indem wir aus den Daten für das Leitvermögen λ_v und den nach dem Quadratwurzelgesetz extrapolierten Grenzwerten λ_∞ die zugehörigen Dissoziationsgrade nach ARRHENIUS $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ ermitteln und mit diesen α-Werten die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes nachprüfen. Zu diesem Zweck verwenden wir das OSTWALDsche Verdünnungsgesetz $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$. Als Lösungsmittel kommen, mit Wasser angefangen und mit Chloroform und Äther abschliessend, Medien zur Diskussion, deren DK ε von etwa 80 bis 4·3 abfallen. Chemisch betrachtet gehören die nichtwässerigen Lösungsmittel den hydroxylfreien Verbindungen an, und zwar haben wir durchmustert:

von den Nitroverbindungen das Nitrobenzol,
von den Nitrilen: Acetonitril und Benzonitril,
von den Sulfocyanverbindungen: Äthylrhodanid,
von den Ketonen: Aceton und Acetophenon,
von den Aminen: Ammoniak, Methylamin und Äthylamin,
von den Äthern: Epichlorhydrin und Diäthyläther,
von den Halogenkohlenwasserstoffen: Äthylenchlorid $C_2H_4Cl_2$ und Chloroform $CHCl_3$.

Als Salze kamen durchweg zweiionige in Betracht, und zwar in Wasser als Vergleichssolvens die Erdalkalisalze mit zweiwertigem Anion, in den nichtwässerigen Lösungsmitteln dagegen nur binäre Salze mit einwertigen Ionen, z. B. $LiCl$, $LiBr$; KJ; $AgNO_3$, AgJ,

Chloride und Pikrate von mono-, di- und trialkylierten Ammoniumbasen und von Piperidin,

Chloride und Pikrate von tetraalkylierten Ammoniumbasen.

Die untersuchten Verdünnungen in den nichtwässerigen Solventien erstrecken sich je nach dem Salz und Solvens (teils bedingt durch die Löslichkeit, teils wegen der experimentellen Verhältnisse) von $v = 100$ bis hinauf zu 200000 Liter/Mol. Um die individuellen Unterschiede der angeführten Salze, die nach dem Verhalten in wässerigen Lösungen als gleich „stark" angesehen werden, hervortreten zu lassen, sind parallel die Dissoziationsgrade α bei gleichen Verdünnungen in Ionisierungsmitteln mit annähernd gleichen DK mit verwertet worden.

A. Wasser als Lösungsmittel.

Um zuerst das Verhalten eines starken Salzes vom Typus $Me^{++}A^{--}$ zu veranschaulichen, nehmen wir als Beispiel Magnesiumsulfat $MgSO_4$. Grenzwert $\lambda_\infty = l_{Mg} + C_{SO_4} = 45{\cdot}5 + 68{\cdot}5 =$ **114·0** (bei 18°).

Tabelle 1. $^1/_2\,MgSO_4$. $t = 18°$ (KOHLRAUSCH und GRÜNEISEN, 1904).

Verdün. $v =$	200	500	1000	2000	5000	10000	∞	20	50	100
$\lambda =$	84·53	94·14	99·89	104·21	108·07	109·9	114·0	56·92	67·63	76·21
$\alpha =$	0·7415	0·8258	0·876	0·914	0·948	0·964	—	0·4993	0·5933	0·6685
$K = \frac{10^3 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	**10·6**	7·83	6·19	4·86	3·46	**2·58** $\cdot 10^{-3}$	—	24·9	17·3	13·5
$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	3·66	3·90	3·92	3·85	3·68	3·60	Mittelwert **3·77.**			

Im Verdünnungsintervall $v = 200$ bis 10000 nimmt hiernach der K-Wert um das Vierfache, von 10·6 auf $2{\cdot}58 \cdot 10^{-3}$ ab; zwischen $v = 20$ bis 1000 fällt der K-Wert von 24·9 auf 6·19, also wiederum von 4 zu 1.

Parallel wollen wir nunmehr einige Magnesiumsalze mit organischen zweiwertigen Anionen betrachten.

Tabelle 2. Magnesiumoxalat $^1/_2\,Mg\begin{pmatrix}OOC\\ |\\ OOC\end{pmatrix}$. $\lambda_\infty = 108$. $t = 18°$.
(KOHLRAUSCH und GRÜNEISEN.)

$v =$	200	500	1000	2000	5000	10000	
$\lambda =$	38·2	51·4	63·4	74·5	87·0	94·5	$108 = \lambda_\infty$
$\alpha =$	0·3537	0·4759	0·587	0·6898	0·8056	0·875	—
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	9·68	8·64	8·35	7·67	6·68	$6{\cdot}13 \cdot 10^{-4}$	—
$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	(9·14)	(11·72)	13·06	13·87	13·75	12·5	Mittelwert **13·3.**

Bei der Verdünnung um das 50fache vermindert sich bei diesem Salz die Dissoziationskonstante K nur um das 1·58fache. Das Oxalat ist mit seiner Konstante $K_{10000} = 6{\cdot}13 \cdot 10^{-4}$ ein erheblich schwächeres Salz gegenüber dem Sulfat mit dem Wert $K_{10000} = 2{\cdot}58 \cdot 10^{-3}$.

Tabelle 3. Malonsaures Magnesium $^1/_2\,Mg\left(CH_2\langle{COO \atop COO}\right)$. $\lambda_\infty = 111$. $t = 25°$[1]).

$v =$	64	128	256	512	1024	∞
$\lambda =$	—	56·7	68·2	80·2	91·1	111
$\alpha =$	—	0·511	0·6144	0·7225	0·821	
$\frac{10^3 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	—	4·17	3·82	3·67	$3{\cdot}68 \cdot 10^{-3}$	K im Mittel $=$ **3·8 · 10⁻³.**

[1]) WALDEN, Z. physikal. Ch. **1**, 536. 1887.

Tabelle 4. Uranylsulfat $^1/_2 UO_2 . SO_4$. $\lambda_\infty = l_{UO_2} + C_{SO_4} = (59 + 81) = 140$. $t = 25°$[1]).

$v =$	64	128	256	512	1024	∞
$\lambda =$	41·5	53·2	67·7	85·2	103·4	140
$\alpha =$	0·296	0·380	0·484	0·6086	0·7385	
$\frac{10^3 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	1·95	1·82	1·77	1·85	2·03	Mittelwert **1·88 · 10⁻³**.

Aus den Messungen der jüngsten Zeit können wir noch die folgenden Daten anschliessen[2]).

Tabelle 5. Cadmiummalonat $^1/_2 CH_2 \langle {COO \atop COO} \rangle Cd$. $t = 25°$.

$v =$	206·9	413·8	827·7	1655·4	∞
$\lambda =$	46·7	58·9	72·8	86·4	115·26
$\frac{10^3 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	1·33	1·29	1·30	1·36	

$K = 1·32 \cdot 10^{-3}$.

Tabelle 6. Zinkmalonat $^1/_2 CH_2 \langle {COO \atop COO} \rangle Zn$.

$v =$	50	100	200	400	800	∞
$\lambda =$	18·5	23·9	31·5	42·7	55·7	114·86
$\frac{10^3 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	0·618	0·546	0·517	0·551	0·571	

$K = 0·56 \cdot 10^{-3}$.

Um parallel das Verhalten von typischen binären unvollständig dissoziierten Elektrolyten im ähnlichen Verdünnungsbereich zu überblicken, seien die nachstehenden Messungen tabelliert (die K-Werte sind von ähnlicher Grössenordnung).

Tabelle 7. Typische schwache Elektrolyte.

Milchsäure $CH_3CHOH . COOH$ in Wasser. $t = 18°$[3]).

$v =$	8	16	32	64	128	256	512	1024	∞
$\lambda =$	11·75	16·45	23·04	32·01	44·06	60·19	82·08	108·9	365·9
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	1·35	1·32	1·32	1·31	1·28	1·27	1·26	1·26	Mittel **1·30 · 10⁻⁴**.

Monochloressigsäure $CH_2Cl . COOH$ in Wasser. $t = 25°$[4]).

$\lambda =$	—	53·1	72·4	96·8	127·7	164·0	205·8	249·2	362 (rezipr. Siem.)
$\frac{10^3 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	—	1·55	1·55	1·52	1·50	1·46	1·46	1·47	$K =$ **1·55 · 10⁻³**.

[1]) DITTRICH, Z. physikal. Ch. **29**, 449. 1899. [2]) RIPLEY und FISHER, J. chem. Soc. London **1929**, 2008. [3]) DIETZEL und ROSENBAUM, Z. Elektrochem. **33**, 198. 1927. [4]) WI. OSTWALD, Z. physikal. Ch. **3**, 176. 1889.

Tabelle 7 (Fortsetzung).

Methylamin CH_3NH_2 in Wasser. $t = 25°$[1]).

$v =$	8	16	32	64	128	256	512	1024	∞
$\lambda =$	14·1	19·6	27·0	36·7	49·5	65·4	—	—	225 (in rezipr. Siem.)
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	5·2	5·2	5·1	5·0	4·9	4·7	—	—	Mittel **5·0 · 10⁻⁴**.

Sämtliche in den Tabellen 1 bis 7 aufgeführten Elektrolyte sind zweiionig, müssen also 1. unter der Annahme einer totalen Dissoziation zerfallen nach der Gleichung $KA \rightarrow K^+ + A^-$, oder 2. unter der Annahme einer unvollständigen Dissoziation der Reaktion entsprechen:

$$nKA = (n-1)KA + K^+ + A^- = (n-\varkappa)KA + \varkappa K^+ + \varkappa A^- \text{ usw.}$$

Bei einer unvollständigen Dissoziation, d. h. unter der Annahme schwacher Elektrolyte, muss die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei Verwendung des klassischen Dissoziationsgrades $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ erwartet werden. Vergleichen wir nun einerseits das Salz $MgSO_4$ (Tabelle 1) mit den Salzen der Tabellen 3 bis 6, und zwar in annähernd gleichen Verdünnungsgebieten $v = 20$ (bzw. 32) bis 1000 (bzw. 1024), so finden wir beim Magnesiumsulfat für die Ostwaldsche Dissoziationskonstante $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ eine Abnahme von $K = 24{\cdot}9$ bzw. $17{\cdot}3$ auf $6{\cdot}19 \cdot 10^{-3}$, während die anderen Salze (Magnesiummalonat, Uranylsulfat, Cadmium- und Zinkmalonat) nur eine ganz geringe oder praktisch zu vernachlässigende Veränderung der K-Werte aufweisen. Vergleichen wir andererseits die letztgenannte Gruppe der typischen Salze mit dem Verhalten der typischen schwachen Elektrolyte (z. B. der organischen Säuren und Basen), so begegnen wir bei beiden Klassen von Elektrolyten in demselben Verdünnungsbereich durchaus ähnlichen Grössen für die Dissoziationskonstante K, wobei die Veränderungen der K-Werte für jeden der Elektrolyte, ob Salz oder ob Säure oder Base, in denselben Grenzen sich abspielen. Da nun die Begriffsbildung der „starken“ und „schwachen“ Elektrolyte auf ihr elektrochemisches Verhalten in wässerigen Lösungen zurückgeht, die Elektrolytgruppe der Tabelle 7 (organische Säuren und Basen) ganz allgemein als diejenige der typischen schwachen, unvollständig dissoziierten Elektrolyte angesehen wird, so müssen

[1]) Bredig, Z. physikal. Ch. **13**, 294. 1894.

sinngemäss auch die diesen „schwachen“ Elektrolyten ganz ähnlich sich verhaltenden Salze (Tabelle 3 bis 6) als schwache, in Wasser unvollständig dissoziierte Elektrolyte bezeichnet werden. Die „Stärke“ dieser Salze, gemessen durch die K-Werte der Dissoziationskonstanten, ordnet sich folgendermassen, wobei das Anion gleichbleibend ist:

Malonat von	Mg		Cadmium		Zink
$K \cdot 10^3 =$	3·80	$>$	1·32	$>$	0·56.

Hervorzuheben wäre noch, dass die Malonsäure selbst ein schwacher, bzw. unvollständig dissoziierter Elektrolyt ist, und Gleiches kann auch für die Basen Magnesium-, Cadmium- und Zinkhydroxyd (auf Grund der partiellen Hydrolysierbarkeit ihrer Salze) angenommen werden. Die unvollständige Dissoziation des Magnesiumhydroxyds ist tatsächlich nachgewiesen worden (Kolthoff, 1923; Gjaldbäck, 1925).

B. Nichtwässerige Lösungsmittel.

Bei der Durchmusterung der Lösungsmittel haben wir die wasserähnlichen, d. h. die Alkohole, von vornherein ausgeschaltet, da der HO-Gruppe eine ganz besondere chemische Aktivität zur Aufspaltung von Molekeln (sei es durch Depolymerisation bzw. Desaggregation, oder Alkolyse oder Ionendissoziation) zukommt. Umgekehrt übt die Anwesenheit der Phenylgruppe (d. h. des Benzolrings) in den Lösungsmitteln eine konservierende, der Aufspaltung entgegenstehende Wirkung aus. Zur Verwendung gelangten Lösungsmittel mit NO_2-, bzw. CN- und CO-Gruppen, d. h. Nitrokohlenwasserstoffe, Nitrile, Ketone, Rhodanverbindungen, Ester, Halogenkohlenwasserstoffe, Äther und Amine. Es wurden also Medien der verschiedenartigsten chemischen Zusammensetzung als Ionisierungsmittel verwendet, um die Rolle der chemischen Faktoren zu beleuchten. Die Bedeutung der physikalischen Faktoren der Medien liess sich gleichzeitig an der Hand der verschieden grossen DK ε und Viscositäten η verfolgen.

Hinsichtlich der Wahl der gelösten Salze gilt der Grundsatz, dass sie dem Typus der binären uni-univalenten, sogenannten „starken“ Salze angehören mussten, z. B. die Chloride, Bromide, Jodide und ähnliche der Alkalimetalle und Ammoniumbasen. Weiterhin suchten wir den Einfluss der Ionengrösse zu beleuchten, indem teils elementare Anionen und Kationen, teils vielatomige Ionen (mit offenen organischen Ketten oder mit ringförmiger Bindung, z. B. Piperidin und

Pikrinsäure) herangezogen wurden. Die Messungen am Piperidinpikrat wurden seinerzeit von mir mitgeteilt[1]). Wir beginnen also unsere Prüfung, indem wir von Salzlösungen in guten Ionisierungsmitteln mit der DK $\varepsilon \geq 36$ ausgehen und allmählich bis zu Medien mit $\varepsilon_{20} = 4{\cdot}35$ (Äther) gelangen werden.

I. Solvens: Nitrobenzol ($C_6H_5NO_2$). **DK ε = 36·1. η^{25} = 0·0182.**

Tabelle 8.

Salz: Triamylammoniumpikrat $(C_5H_{11})_3NH . OC_6H_2(NO_2)_3$. $t = 25°$[2]).

$v =$	100	200	400	800	1600	3200	6400	∞
$\lambda =$	4·582	6·268	8·348	10·87	13·66	16·70	19·35	25
$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = \alpha =$	0·1833	0·2507	0·3339	0·4348	0·5464	0·6680	0·774	
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	4·11	4·19	4·19	4·18	4·11	4·19	4·14	
	Mittelwert $K = 4{\cdot}16 \cdot 10^{-4}$.							
$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	—	(16·0)	18·1	18·8	18·1	Mittelwert **18·3.**

Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass in dem guten Ionisierungsmittel Nitrobenzol ($\varepsilon_{20} = 36{\cdot}1$) das grossionige Salz Triamylammoniumpikrat in dem grossen Verdünnungsgebiet $v = 100$ bis 6400 sich wie ein typischer schwacher Elektrolyt verhält und bei seiner stufenweisen Dissoziation die Dissoziationskonstante $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = 4{\cdot}16 \cdot 10^{-4}$ liefert; hierbei ist $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$, d. h. der klassische „Dissoziationsgrad".

Als ein chemisch abweichendes Lösungsmittel, dessen DK jedoch dem Nitrobenzol gleichkommt, bringen wir Acetonitril ($\varepsilon_{20} = 36$).

II. Lösungsmittel: Acetonitril (CH_3CN). **DK = 36. t = 25°.**

Voran wollen wir das Verhalten eines typischen binären starken Salzes, des tetraalkylierten $N(C_2H_5)_4 . Cl$ stellen, um an demselben die Grösse der Leitfähigkeitswerte λ_v und der Dissoziationsgrade $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$, sowie den Gang der Dissoziationskonstante K mit der Verdünnungszunahme in den Acetonitrillösungen zu studieren[3]).

---

[1]) Bl. Acad. Sci. Petersburg **1913**, 572 ff. [2]) Walden, loc. cit. 1913.
[3]) Die λ-Werte der Tabellen 9 bis 16 und 17b sind der Arbeit von Walden und Birr (Z. physikal. Ch. (A) **144**, 269. 1929) entlehnt worden.

Tabelle 9.

Tetraäthylammoniumchlorid $N(C_2H_5)_4.Cl$ in Acetonitril.

$v =$	500	1000	2000	5000	10000	20000	∞
$\lambda =$	154·4	160·2	164·6	168·2	170·1	171·6	174·9
$\alpha =$	0·8828	0·9159	0·9411	0·9617	0·9726	0·9811	
$(1-\alpha) =$	0·1172	0·0841	0·0589	0·0383	0·0274	0·0189	
$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	$13·3 \cdot 10^{-3}$	9·98	7·52	4·83	3·45	$2·55 \cdot 10^{-3}$	
$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	2·62	2·66	2·63	2·71	2·74	2·67	Mittelwert 2·67.
Gef. $\frac{\alpha}{\lambda_\infty} =$	2·74	Nach ONSAGER ber. **2·05.**					

Die Dissoziationsgrade α sind hier sehr erheblich, der Wert $\alpha_{500} = 0·883$ in Acetonitril entspricht etwa dem Wert $\alpha_{50} = 0·888$ für dasselbe Salz oder für $KClO_4$ in Wasser. Das Acetonitril ist daher ein gutes Ionisierungsmittel, und das tabellierte Salz stellt seinerseits ein „starkes" binäres Salz dar, welches das Verhalten solcher Salze in wässerigen Lösungen zeigt, indem die Dissoziationskonstante K auch in Acetonitril schnell abfällt ($K = 13·3 \cdot 10^{-3}$ bis $2·55 \cdot 10^{-3}$).

Diesem Typus eines „starken" binären Salzes stellen wir nun die nachfolgenden Chloride gegenüber, und zwar wählen wir die gleichen Verdünnungen $v = 500$ bis 10000 bis 20000.

Tabelle 10. Monoäthylammoniumchlorid $NH_3(C_2H_5).Cl$.

$v =$	500	1000	1213	1735	2000	3565	5000	6868	10000	∞	266
$\lambda_v =$	38·5	52·2	56·66	65·80	70·5	86·86	97·5	107·8	120·2	187·5	27·94
$\alpha =$	0·2053	0·2784	0·302	0·3509	0·376	0·4633	0·520	0·5749	0·641	—	0·149
$1-\alpha =$	0·7947	0·7216	0·698	0·6491	0·624	0·5367	0·480	0·4251	0·359	—	0·851
$K = \frac{\alpha^2 \cdot 10^4}{(1-\alpha)v} =$	1·061	1·074	1·079	1·094	1·133	1·121	1·126	1·146	1·145	—	1·00

Mittelwert $K = 1·11 \cdot 10^{-4}$.

$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	—	—	—	(32·1)	34·0	35·2	35·9		

Mittelwert 35·6.

Der grosse Unterschied in der Elektrolytnatur zwischen dem tetra- und monoalkylierten Ammoniumchlorid ist augenfällig. Bei dem ersteren Salz wies bei $v = 500$ der Dissoziationsgrad den Wert $\alpha_{500} = 0·883$ auf, hier ist $\alpha_{500} = 0·205$. Es erscheint daher das Monoäthylammoniumchlorid als ein schwach dissoziierter Elektrolyt. Behandeln wir dieses Chlorid danach, d. h. wenden wir auf dasselbe das Massenwirkungsgesetz an, so erhalten wir eine Dissoziationskonstante K, welche im Verdünnungsgebiet $v = 266$ bzw. 500 bis 10000 ausreichend konstant ist: $K = 1·11 \cdot 10^{-4}$.

Betrachten wir die Zahlenwerte für den Ausdruck $(1-\alpha)\sqrt{v}$, so finden wir das folgende Bild:

	λ_∞	$\lambda_\infty \cdot \eta$	a	$(1-\alpha)\sqrt{v}$ gef.	$\frac{a}{\lambda_\infty}$	Nach ONSAGER berechnet
Starkes Tetraäthylammoniumchlorid . .	174·9	0·601	480	2·67	2·74	2·05
Schwaches Monoäthylammoniumchlorid . .	187·5	0·645	6730	35·6	36	1·96

Während die theoretischen Werte für $(1-\alpha)\sqrt{v}$ den Unterschied zwischen beiden Salzen nahezu verwischen, lassen die experimentellen Werte die grosse Verschiedenheit in der Elektrolytnatur scharf hervortreten, während das starke Salz sich einigermassen dem theoretischen Wert anpasst (2·7 gegenüber 2·05), weicht das schwache Salz nahezu um **1800** % von der Theorie ab (36 gegen 1·96).

Tabelle 11. Mono-(iso-)butylammoniumchlorid $NH_3(C_4H_9).Cl$.

$v=$	500	828	1033	1530	2000	4502	8670	10000	∞
$\lambda=$	35·8	44·47	49·22	58·64	66·2	88·78	108·9	112·0	178·4
$\alpha=$	0·2007	0·2493	0·2759	0·3287	0·3711	0·4977	0·6054	0·628	
$(1-\alpha)=$	0·7993	0·7507	0·7241	0·6713	0·6289	0·5023	0·3946	0·372	
$K=\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v}=$	1·01	1·00	1·02	1·05	1·09	1·09	1·07	1·06	

Mittelwert $K = \mathbf{1{\cdot}05 \cdot 10^{-4}}$.

$(1-\alpha)\sqrt{v}=$	—	—	—	—	—	(33·7)	36·8	37·2	

Mittelwert **37·0**.

Tabelle 12. Mono-(iso-)amylammoniumchlorid $NH_3(C_5H_{11}).Cl$.

$v=$	500	1000	1215	1801	2577	5300	10200	∞
$\lambda=$	34·1	46·2	50·07	59·24	68·34	88·28	107·4	170
$\alpha=$	0·2006	0·2718	0·2945	0·3485	0·4020	0·5193	0·6318	
$(1-\alpha)=$	0·7994	0·7282	0·7055	0·6515	0·5980	0·4807	0·3628	
$K=\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v}=$	1·01	1·01	1·01	1·04	1·05	1·06	1·06	

Mittelwert $K = \mathbf{1{\cdot}03 \cdot 10^{-4}}$.

Tabelle 13. Dimethylammoniumchlorid $NH_2(CH_3)_2.Cl$.

$v=$	500	1000	2000	2908	5000	10000	∞
$\lambda=$	41·6	54·1	71·7	82·75	100·8	123·0	190
$\alpha=$	0·2189	0·285	0·377	0·4355	0·5305	0·648	
$(1-\alpha)=$	0·7811	0·715	0·623	0·5645	0·4695	0·352	
$K=\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v}=$	1·22	1·14	1·14	1·16	1·199	1·19	

Mittelwert $K = \mathbf{1{\cdot}17 \cdot 10^{-4}}$.

Tabelle 14. Diäthylammoniumchlorid $N(C_2H_5)_2H_2 . Cl$.

$v =$	484	604	1280	2635	5074	10000	∞
$\lambda =$	31·39	34·38	47·04	63·10	80·56	102·0	183·5
$\alpha =$	0·1711	0·1874	0·2563	0·3439	0·4390	0·5559	
$(1-\alpha) =$	0·8289	0·8126	0·7437	0·6561	0·5610	0·4441	
$K = \frac{10^5 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	7·29	7·15	6·90	6·84	6·77	6·96	

Mittelwert **6·98 · 10⁻⁵**.

Tabelle 15. Di-(iso-)amylammoniumchlorid $NH_2(C_5H_{11})_2 . Cl$.

$v =$	500	653	1610	2000	2980	5000	8756	16850	20000	∞
$\lambda =$	22·9	27·12	40·35	44·2	52·06	62·5	77·1	95·23	100·5	163
$\alpha =$	0·1405	0·1664	0·2475	0·2712	0·3194	0·3834	0·4730	0·5842	0·6166	
$(1-\alpha) =$	0·8595	0·8336	0·7525	0·7288	0·6806	0·6166	0·5270	0·4158	0·3834	
$K = \frac{10^5 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	4·59	5·08	5·06	5·04	5·03	4·77	4·85	4·87	4·96	

Mittelwert $K =$ **4·87 · 10⁻⁵**.

Tabelle 16. Triäthylammoniumchlorid $NH(C_2H_5)_3 . Cl$.

$v =$	500	866·5	2000	5000	7270	10000	∞
$\lambda =$	21·0	27·68	39·5	58·1	67·11	74·6	178
$\alpha =$	0·1178	0·1555	0·2219	0·3264	0·3770	0·419	
$(1-\alpha) =$	0·8822	0·8445	0·7781	0·6736	0·6230	0·581	
$K = \frac{10^5 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	3·16	3·30	3·16	3·16	3·14	3·02	

Mittelwert $K =$ **3·16 · 10⁻⁵**.

Was hier in den Tabellen 10 bis 16 zuerst auffällt ist die Tatsache, dass — ganz im Gegensatz zu dem tetraalkylierten Chlorid — die mono-, di- und trialkylierten Chloride im Verdünnungsgebiet $v = 500$ bis 10000 bis 20000 praktisch konstante Werte für die Dissoziationskonstante $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ ergeben, d. h. in dem guten Ionisierungsmittel Acetonitril verhalten sich binäre (und in wässerigen Lösungen) „starke“ Salze wie schwache Elektrolyte, indem sie dem Massenwirkungsgesetz gehorchen, als Dissoziationsgrad gilt hierbei der klassische Ausdruck $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$.

Man vergegenwärtige sich noch einmal, welches die Vorstellungen über die „Stärke“ aller dieser Salze auf Grund des Verhaltens in Wasser sind, und welche Wandlung im Verhalten der sogenannten gleichstarken Salze unsere Tabellen veranschaulichen. Die nachstehenden Zusammenstellungen in Wasser und Acetonitril sollen Vergleichswerte für den Dissoziationsgrad darbieten.

Tabelle 17a. In Wasser. $t = 25°$. $v = 1024$. $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$.

	α_{1024} gef.			α_{1024} gef.		α_{32} gef. ($v = 32$)
NaCl	0·9783	LORENZ u. MICHAEL	$N(C_2H_5)_4Cl$	0·972	BREDIG	0·862
NaBr	0·9796		$HN(C_2H_5)_3Cl$	0·975		0·859
KCl	0·9788		$H_2N(C_2H_5)_2Cl$	0·976		0·866
KBr	0·9790		$H_3N(C_2H_5)_2Cl$	0·977		0·879
LiCl (18°) . .	0·9763	(KOHLR.)	Piperidiniumchlorid	0·977	THOM. u. MAR.	—
Natriumpikrat	0·972	THOMAS u. MARUM	Piperidinpikrat . . .	0·970	THOM. u. MAR.	—
			$S(CH_3)_3J$	0·976	BENCOWITZ	—

Beide Gruppen von Salzen, d. h. die typisch anorganischen, sowie die Chloride der organischen Kationen, sind also praktisch gleich stark dissoziiert. Die für $v = 32$ tabellierten Dissoziationsgrade α_{32} zeigen, dass auch in geringeren Verdünnungen das übereinstimmende Verhalten der mono-, di-, tri- und tetraalkylierten Ammoniumsalze besteht. Ferner sei hervorgehoben, dass die Grösse der Ionen praktisch ohne Einfluss ist [z. B. $N(C_2H_5)_4Cl$, Piperidiniumchlorid und -pikrat].

Dieser Gleichartigkeit der Dissoziationsgrade der verschiedenen Salze in Wasser wollen wir nun das Verhalten in Acetonitril gegenüberstellen. Wir wählen die Verdünnungen $v = 500$ bzw. 1000, um annähernd die Dissoziationsgrade in Wasser bei $v \geqq 32$ zum Vergleich zu haben.

Tabelle 17b. In Acetonitril. $t = 25°$.

Tetraalkylierte Salze	$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	$N(C_2H_5)_4Cl$	$N(C_2H_5)_4 . ClO_4$	*Ag*-Pikrat	*KJ*
$v = 500$	$\alpha = 0·897$	0·883	0·899	0·905	—
$v = 1000$	$\alpha = 0·928$	0·916	0·929	0·934	0·931

Aus den grossen α-Werten ist ersichtlich, dass Acetonitril diesen verschiedenionigen Salzen gegenüber ein grosses und gleichsinnig wirkendes Ionisierungsvermögen besitzt. Anders ist das folgende Bild.

Wir wählen die unvollständig alkylierten Ammoniumbasen, bzw. deren Chloride, für welche wir soeben in Wasser ein mit den tetraalkylierten Ammoniumbasen übereinstimmendes Verhalten dargelegt hatten. In Acetonitril, bei $v = 1000$, $t = 25°$, hatten wir folgende Werte für $\alpha_{1000} = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ und für K erhalten:

Anion Cl^-	$N(C_2H_5)_4^+$	Kationen		
		$NH_2(CH_3)_2^+$	$NH_3(C_2H_5)^+$	$NH_3(C_4H_9)^+$
$\alpha_{1000} =$	0·916	0·285	0·278	0·273
$K =$	$(9{\cdot}98 \cdot 10^{-3})$	$1{\cdot}17 \cdot 10^{-4}$	1·11	1·05

Anion Cl^-	Kationen			
	$NH_3(C_5H_{11})^+$	$NH_2(C_2H_5)_2^+$	$NH_2(C_5H_{11})_2^+$	$NH(C_2H_5)_3^+$
$\alpha_{1000} =$	0·272	0·222	0·19	0·17
$K =$	1·03	0·698	0·49	$0{\cdot}32 \cdot 10^{-4}$

Augenscheinlich liegen hier Elektrolyte von ganz verschiedener Ionisierungstendenz vor; sowohl die Dissoziationsgrade α als auch die Dissoziationskonstanten K scheiden das „starke" Salz Tetraäthylammoniumchlorid von den mono-, di- und trialkylierten Ammoniumchloriden, und andererseits differenzieren sich die letzteren Salze als „schwache" Elektrolyte wieder untereinander, indem die Natur des Alkylradikals, sowie die Anzahl der substituierenden Radikale die Dissoziationskonstante beeinflussen, z. B.:

mono- >	di- >	tri-			
$NH_3(C_2H)^+ >$	$NH_2(C_2H_5)_2^+ >$	$NH(C_2H_5)_3^+$	$NH_2(CH_3)_2^+ >$	$NH_2(C_2H_5)_2^+ >$	$NH_2(C_5H_{11})_2^+$
$10^4 \cdot K = 1{\cdot}11 >$	$0{\cdot}698 >$	0·32	$K \cdot 10^4 = 1{\cdot}17 >$	$0{\cdot}698 >$	0·49

Neben der Konstitution des Salzes wollen wir die Rolle der Konstitution des Lösungsmittels durch Beispiele veranschaulichen. Die folgenden Lösungsmittel stehen in betreff ihrer DK ε einander nahe:

Tabelle 18. Konstitutionseinfluss der Lösungsmittel.

	Nitrobenzol $\varepsilon = 36{\cdot}1$ (34·1)		Acetonitril $\varepsilon = 36$		Methylalkohol $\varepsilon = 33$ (34)	
	$\alpha_{2000} = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$	$\lambda_\infty \cdot \eta$	$\alpha_{2000} = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$	$\lambda_\infty \cdot \eta$	$\alpha_{2000} = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$	$\lambda_\infty \cdot \eta$
Starke Salze:					($\alpha \sim$ const)	
1. $N(C_2H_5)_4J$	$\alpha_{2000} = \frac{36{\cdot}11}{38} = 0{\cdot}950$	0·692	$\frac{178{\cdot}2}{187{\cdot}1} = 0{\cdot}952$	0·643	$\frac{111{\cdot}1}{118} = 0{\cdot}941$	0·644
2. $N(C_2H_5)_4Cl$ . . .	—	—	$\frac{164{\cdot}6}{174{\cdot}9} = 0{\cdot}941$	0·601	—	—
3. $N(CH_3)_4Cl$. . . .	—	—	—	—	$\frac{109{\cdot}6}{117} = 0{\cdot}937$	0·639

Tabelle 18 (Fortsetzung).

	Nitrobenzol $\varepsilon = 36{\cdot}1$ (34·1)		Acetonitril $\varepsilon = 36$		Methylalkohol $\varepsilon = 33$ (34)	
	$\alpha_{2000} = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$	$\lambda_\infty \cdot \eta$	$\alpha_{2000} = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$	$\lambda_\infty \cdot \eta$	$\alpha_{2000} = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$	$\lambda_\infty \cdot \eta$
Schwache Salze:						
4. $H_2N(C_2H_5)_2$-Pikr.	—	—	$\frac{155{\cdot}5}{172{\cdot}6} = 0{\cdot}901$	0·593	$\frac{100{\cdot}9}{108} = 0{\cdot}934$ (GOLDSCHM.)	0·589
5. $HN(C_5H_{11})_3$-Pikr.	0·575 s. o.	0·455	$\frac{121{\cdot}5}{138} = 0{\cdot}880$	0·475	$\frac{75{\cdot}2}{83} = 0{\cdot}906$	0·453
6. $HN(C_2H_5)_3$-Pikr.	—	—	$\frac{145{\cdot}6}{164{\cdot}7} = 0{\cdot}884$	0·566	—	—
7. Piperidin-Pikrat	—	—	$\frac{146}{171} = 0{\cdot}854$	0·588	$\frac{99{\cdot}7}{107} = 0{\cdot}932$ (GOLDSCHM.)	0·584
8. $H_3N(C_2H_5) . Cl$.	—	—	$\frac{70{\cdot}5}{187{\cdot}5} = 0{\cdot}376$	0·645	(0·935)	—
9. $H_3N(C_4H_9) . Cl$.	—	—	0·371 s. o.	0·613	$\frac{92{\cdot}4}{98{\cdot}8} = 0{\cdot}935$	0·540
10. $H_2N(C_2H_5)_2 . Cl$.	—	—	0·303 s. o.	0·631	$\frac{100{\cdot}5}{108{\cdot}3} = 0{\cdot}928$	0·591

Der chemische Einfluss der Konstitution der drei Lösungsmittel, die als Ionisierungsmittel mit nahezu gleich grossen DK nahezu gleich stark wirksam sein sollten, kann an der Hand dieser Zusammenstellung noch besprochen werden, um zugleich den chemischen Faktor auch des gelösten Salzes hervorheben zu können. Man vergleiche z. B. die „starken" Salze in allen drei Medien — in befriedigender Weise fallen die α-Werte für diese Salze zusammen, der Mittelwert beträgt $\alpha_m = 0{\cdot}944 \pm 0{\cdot}007$. Nun wähle man zum Vergleich das Triamylammonium- bzw. Piperidinpikrat: α_{2000} bewegt sich jetzt von 0·575 bis 0·854 bis 0·906 bis 0·932. Je nach dem Lösungsmittel wandelt sich ein und dasselbe Salz aus einem „starken" in ein schwach dissoziiertes um, wobei das Nitrobenzol (mit dem Phenylrest) die grösste „schwächende" Wirkung (oder die grösste individualisierende Wirkung) ausübt. Man vergleiche ferner die Vertikalreihen der zwei Lösungsmittel Acetonitril und Methylalkohol: in Methylalkohol (also bei konstant bleibender DK des Mediums) haben alle tabellierten Salze nahezu übereinstimmende α-Werte, obgleich das Produkt $\lambda_\infty \cdot \eta$ von 0·453 bis 0·644 reicht, in Acetonitril weisen aber dieselben Salze ganz verschiedene α-Werte, die bis zu 300% voneinander

abweichen ($\alpha = 0{\cdot}952$ bis $0{\cdot}303$) auf. Dabei können die Produkte $\lambda_\infty \cdot \eta$ praktisch identisch sein, z. B. die Salze 1, 8 und 10 mit $\lambda_\infty \cdot \eta = 0{\cdot}643$, $0{\cdot}645$ und $0{\cdot}631$, während $\alpha = 0{\cdot}952$, $0{\cdot}376$ und $0{\cdot}303$ ist. Dass die physikalischen Konstanten der Debye-Hückel-Onsagerschen Gleichung

$$\lambda_\infty - \lambda_v = \left[\frac{0{\cdot}818 \cdot 10^6 \cdot z^2 \cdot \lambda_\infty}{(\varepsilon \cdot T)^{3/2}} + \frac{82.0\, z}{(\varepsilon \cdot T)^{1/2} \cdot \eta}\right] \sqrt{c},$$

oder umgeformt

$$(1-\alpha)\sqrt{v} = \left[\frac{0{\cdot}818 \cdot 10^6}{(\varepsilon \cdot T)^{3/2}} + \frac{82{\cdot}0}{(\varepsilon \cdot T^{1/2}) \cdot \lambda_\infty \cdot \eta}\right]$$

für unsere binären Salze nicht ausreichend sind, um das Verhalten von λ_v mit der Veränderung von v wiederzugeben oder vorauszusehen, ist leicht zu ersehen. Nehmen wir die Salze in Acetonitril: $\varepsilon = 36$ $=$ const, $T = 298° =$ const, $v = 2000$ (bzw. 10000) $=$ const; wir haben dann z. B.:

	$\lambda_\infty \cdot \eta$	$v = 2000$	$v = 10000$	$(1-\alpha)\sqrt{v}$ gef.	$(1-\alpha)\sqrt{v}$ ber. nach Onsager
$N(C_2H_5)_4 \,.\, J$ . . .	0·643	$\alpha = 0{\cdot}952$	$\alpha = 0{\cdot}979$	2·12	1·96
$N(C_2H_5)H_3 \,.\, Cl$.	0·645	$\alpha = 0{\cdot}376$	$\alpha = 0{\cdot}641$	35·6	1·96
$N(C_2H_5)_2H_2 \,.\, Cl$.	0·631	$\alpha = 0{\cdot}303$	$\alpha = 0{\cdot}556$	44	1·92

Letzteres Salz hat in Methylalkohol $\alpha_{2000} = 0{\cdot}928$. Diese grossen Diskrepanzen etwa auf die „Ionenassoziation" zurückführen zu wollen, trotzdem die beiden Lösungsmittel annähernd gleiche DK ($\varepsilon = 36$ bis 34 bzw. 33) haben, erscheint nicht ohne weiteres angängig, zudem liegen doch sehr stark verdünnte Lösungen ($v = 2000$ bis 10000) vor. Das starke Salz $N(C_2H_5)_4J$ hat bei $v = 10000$ den klassischen Dissoziationsgrad $\alpha = 0{\cdot}979$, stellt also in dieser grossen Verdünnung einen Zustand dar, der annähernd dem Zustand des typischen starken Salzes Jodkalium in Wasser bei $v = 1000$ entspricht (α_{1000} $= 0{\cdot}978$). Die ganz enormen Abweichungen ($>2000\,\%$) zwischen den theoretischen und den gefundenen Werten für $(1-\alpha)\sqrt{v}$ für die beiden „schwachen" Chloride und die befriedigende Übereinstimmung zwischen Berechnung und Experiment beim starken Jodid $N(C_2H_5)_4J$, sowie die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für die schwachen Chloride finden — so scheint es uns — ihre einfachste Erledigung, wenn man die letzteren als unvollständig dissoziierte oder partiell dissoziierende schwache Elektrolyte behandelt, während das Jodid

$N(C_2H_5)_4J$ einen typisch starken Elektrolyten darstellt. Als Ursache dieser Verschiedenheit könnte dann der Unterschied in dem chemischen Bau der einen und der anderen Art von Molekeln angesehen werden, etwa in dem von uns früher[1]) angedeuteten Sinne, infolge des nicht eindeutig heteropolaren Charakters der Chloride.

III. Solvens: Äthylrhodanid (C_2H_5SCN). $\varepsilon = 29{\cdot}3$ **(26·5).** $\eta^{25} = 0{\cdot}00779$.

Tabelle 19.

Salz: Piperidiniumpikrat $C_5H_{10}NH_2.OC_6H_2(NO_2)_3$. $t = 25°$ [2]).

$v =$	100	200	400	800	1600	3200	∞
$\lambda =$	15·28	20·12	26·14	33·26	41·19	48·0	62·5
$\alpha =$	0·2445	0·3219	0·4182	0·5322	0·6593	0·768	
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	7·911	7·643	7·482	7·567	7·968	7·945	
	Mittelwert: $K = 7{\cdot}75 \cdot 10^{-4}$						
$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	(11·64)	13·23	13·63	13·13	
	Mittelwert: **13·3.**						

Das Zahlenmaterial weist für das Verdünnungsgebiet $v = 100$ bis 3200 die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes nach, das Salz verhält sich wie eine unvollständig dissoziierte Säure mit der Dissoziationskonstante $K = 7{\cdot}75 \cdot 10^{-4}$. Als Dissoziationsgrad wurde hier, wie vorher, der klassische Ausdruck $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ verwendet. Gleichzeitig wurde die Beziehung $(1-\alpha)\sqrt{v} = \text{const}$ nachgeprüft: der experimentelle Wert beträgt im Mittel **13·3**, während nach ONSAGER der Wert $(1-\alpha)\sqrt{v} = 2{\cdot}81$ sein muss.

IV. Lösungsmittel: Benzonitril (C_6H_5CN). **DK = 26 (25·2).**

An das Acetonitril wollen wir noch einige Daten über das Verhalten starker binärer anorganischer Salze in Benzonitril anschliessen. Für dieses Ionisierungsmittel liegen ältere Messungen von mir (aus dem Jahre 1913) an einem grossionigen Salz, dem Piperidiniumpikrat vor; neuerdings hat A. R. MARTIN eine ausführliche Untersuchung über mehrere anorganische (binäre) Salze veröffentlicht. Diese Untersuchung bezweckt auch eine Prüfung der DEBYE-HÜCKEL-ONSAGERschen Theorie, sowie des Massenwirkungsgesetzes auf die Benzonitrillösungen.

---

[1]) Vgl. Z. physikal. Ch. (A) **140**, 110. 1929. [2]) WALDEN, loc. cit. 1913.

Tabelle 20.

Salz: Piperidiniumpikrat $C_5H_{10}NH_2.OC_6H_2(NO_2)_3$. $t = 25°$[1]).

$v =$	100	200		400		800	1600	3200	6400	∞
$\lambda =$	7·54	10·28	9·97	13·36	13·11	17.20	21·86	26·56	31·49	42
$\alpha =$	0·1795	0·2447	0·2374	0·3181	0·3121	0·4095	0·5205	0·6324	0·7476	
$K = \frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)\, v} =$	3·928	3·975	3·695	3·709	3·541	3·55	3·53	3·40	3·46	
	Mittelwert: **3·55 · 10⁻⁴**									
$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	—	—	—	—	19·2	20·7	20·2	
	Mittelwert: **20·0.**									

Die Doppelwerte von λ zeigen die Abweichungen bei einzelnen Versuchsreihen und veranschaulichen zugleich die damit parallel gehenden Auswirkungen auf die K-Werte. Die Mittelwerte von K für die Verdünnungen oberhalb $v = 200$ liegen bei $K = \mathbf{3{\cdot}55 \cdot 10^{-4}}$, entsprechend einem Verdünnungszuwachs um das 32fache.

Aus den Martinschen Untersuchungen wollen wir ein typisches starkes Salz (KJ) und die zwei von uns als schwach bezeichneten Salze $LiBr$ und $AgNO_3$ eingehender betrachten.

Tabelle 21. Jodkalium KJ. $\lambda_\infty \cdot \eta = 52{\cdot}12 \cdot 0{\cdot}0124 = 0{\cdot}646$. $t = 25°$.

$v =$	1000	2000	5000	10000	20000	∞
$\lambda =$	43·77	46·31	48·46	49·41	50·01	52·12
$\alpha =$	0·8384	0·8870	0·9298	0·948	0·9579	
$(1-\alpha) =$	0·1616	0·1130	0·0702	0·052	0·0421	
$K = \frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)\, v} =$	43·4	34·8	24·6	17·3	10·9	
$K_{korr} =$	13	12	13	14	17	
	Mittelwert: 13 · 10³					
$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	5·11	5·05	4·96	5·20	5·95 (?)	
	Mittelwert: **5·25** (bzw. 5·08).					

Gefunden $\frac{a}{\lambda_\infty} = \frac{263{\cdot}3}{52{\cdot}12} = \mathbf{5{\cdot}05}$. Nach Onsager ist $(1-\alpha)\sqrt{v} = \mathbf{2{\cdot}64}$. Die Divergenz zwischen $(1-\alpha)\sqrt{v}$ berechnet und experimentell gefunden (2·64 bzw. 5·2) beträgt etwa 200%.

Das Jodkalium weist im Gang der Ostwaldschen Dissoziationskonstante K das für starke Elektrolyte typische Verhalten auf, d. h. die K-Werte nehmen mit der Verdünnung rapide ab ($K = 43{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$ sinkt auf $K = 10{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$).

Wählen wir nunmehr zwei andere starke anorganische Salze.

[1]) Walden, loc. cit. 1913.

Tabelle 22. Silbernitrat $AgNO_3$. $\lambda_\infty \cdot \eta = 77{\cdot}50 \cdot 0{\cdot}00826 = 0{\cdot}641$. $t = 55°$.

$v =$	500	627	1000	2000	3365	5000	7765	10000	∞
$\lambda =$	26·57	28·91	34·45	42·97	49·48	54·09	58·82	61·38	77·50
$\alpha =$	0·3428	0·373	0·4445	0·5545	0·6385	0·698	0·759	0·792	
$(1-\alpha) =$	0·6572	0·627	0·5555	0·4455	0·3615	0·302	0·241	0·208	
$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	(17·6)	19·9	21·0	21·3	21·2	20·8	
	Mittelwert: **21**								
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1=\alpha)v} =$	3·58	3·53	3·56	3·45	3·35	3·23	3·08	3·00	
	Mittelwert: **335 · 10⁻⁴**.								

Tabelle 23a. Lithiumbromid $LiBr$. $\lambda_\infty \cdot \eta = 0{\cdot}449$. $t = 25°$.

$v =$	498·1	564·6	1000	2000	5000	8323	10000	∞
$\lambda =$	11·38	11·92	14·73	19·92	25·62	28·17	29·00	36·17
$\alpha =$	0·3146	0·3296	0·4072	0·5507	0·7083	0·7788	0·802	
$(1-\alpha) =$	0·6854	0·6704	0·5928	0·4493	0·2917	0·2212	0·198	
$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	15·3	—	18·8	20·1	20·6	20·2	19·8	
	Mittelwert: **20·2**							
$K = \frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	2·90	2·90	(2·80)	3·38	3·44	3·29	3·25	
	Mittelwert: **3·2 · 10⁻⁴**.							

Tabelle 23b. $LiBr$ bei $t = 0°$.

$v =$	500	982·8	2000	5000	10000	∞
$\lambda =$	7·23	9·39	12·34	16·27	18·40	23·20
$\alpha =$	0·3116	0·405	0·5319	0·701	0·793	—
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	2·82	2·81	3·02	3·29	3·04	Mittelwert: **3·0 · 10⁻⁴**.

Betrachten wir nun die Dissoziationskonstanten K. Als korrigierte K-Werte geben wir die von Martin nach der modernen Theorie auf zweierlei Weise berechneten Dissoziationskonstanten und darunter setzen wir unsere nach der alten Theorie direkt gemessenen Ostwaldschen Konstanten $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$, für welche der einfache Ausdruck $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ massgebend ist ($t = 25°$):

Tabelle 24. Dissoziationskonstanten in Benzonitril.

Salz	$v =$	20000	10000	8323	5000	2000	1000	500	Mittelwert
KJ	$K_{korr} =$	17	14	—	13	12	13	—	13 · 10⁻³ Martin
		16	13	—	11	9	9	—	11 · 10⁻³ „
	$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	10·9	17·3	—	24·6	34·8	43·4	—	—
$LiBr$	$K_{korr} =$	—	0·39	—	0·41	0·41	0·34	0·36	0·38 · 10⁻³ Martin
		—	0·35	—	0·36	0·33	0·27	0·27	0·32 · 10⁻³ „
	$\frac{10^3 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	—	0·325	0·329	0·344	0·338	0·280	0·290	0·32 · 10⁻³ Walden
$AgNO_3$	$K_{korr} =$	0·3	0·4	—	0·4	0·5	0·5	0·6	0·5 · 10⁻³ Martin
		0·31	0·36	—	0·40	0·40	0·40	0·41	0·38 · 10⁻³ „
	$\frac{10^3 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	0·290	0·332	—	0·372	0·414	0·427	0·420	0·38 · 10⁻³ Walden

Sehen wir von dem Jodkalium als einem „starken“ Salz ab und betrachten eingehender nur die beiden schwachen Salze $LiBr$ und $AgNO_3$. Zuerst ist beiden Ermittlungsverfahren gemeinsam, dass die Zahlenwerte für K_{korr} und $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ nur eine mässige Konstanz zeigen, indem mit zunehmender Verdünnung v die Dissoziationskonstanten teils einen zunehmenden (vgl. $LiBr$), teils einen abnehmenden Gang (vgl. $AgNO_3$) haben. Wichtig ist die Tatsache, dass für das weite Verdünnungsintervall ($v = 500$ bis 10000 bis 20000) eine unverkennbare Neigung zur Einstellung einer Konstante besteht, so dass die Mittelwerte ein Dissoziationsgebiet von $\alpha = 0{\cdot}315$ bis 0·80 und höher umfassen. Diese Mittelwerte zeigen nun in bemerkenswerter Weise eine Übereinstimmung, obgleich bei dem einen Bestimmungsweg (K_{korr} nach Debye-Hückel-Onsager) die Coulombschen Kräfte, Aktivitätskoeffizienten und anderes berücksichtigt worden sind (Martin), während unsere Bestimmungen der Werte $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ mit der einfachen Arrheniusschen Annahme mit $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ und im Sinne der Ostwaldschen Gleichung zustande gekommen sind: Wir haben die beiden Salze als schwache Elektrolyte, die einer unvollständigen und stufenweisen Dissoziation unterliegen, behandelt, alsdann eine Dissoziationskonstante K erhalten und diese als praktisch identisch mit der korrigierten Konstante erwiesen. Mit anderen Worten: „starke“ binäre anorganische Salze, z. B. Lithiumbromid $LiBr$, gehorchen im weiten Verdünnungsgebiet ($v = 500$ bis 10000) dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz unter Anwendung des klassischen Dissoziationsgrades.

Weiterhin wollen wir die Forderung der Onsagerschen Gleichung $(1-\alpha)\sqrt{v} = \text{const}$ den experimentellen Werten gegenüberstellen und dann noch die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes prüfen, indem wir sowohl den klassischen Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$, als auch den im Sinne der Theorie von Debye-Hückel-Onsager korrigierten Dissoziationsgrad dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz zugrunde legen.

Salze	Benzonitril $t = 25^\circ$			a (MARTIN)	Experimentell gefunden		Nach ONSAGER berechnet
	λ_∞^{25}	η^{25}	$\lambda_\infty \cdot \eta^{25}$		$\frac{a}{\lambda_\infty} =$	$(1-\alpha)\sqrt{v}$	$(1-\alpha)\sqrt{v}$
KJ	52·12	0·0124	0·646	263·3	5·05	5·25 (5·08)	2·64
$LiBr$ . . .	36·17	0·0124	0·449	744·5	20·58	20·2	3·27
$AgNO_3$ . .	52·18	0·0124	0·647	998·3	19·13	19·1	2·64
	77·50 (55°)	—	0·641	1628	21·0	21·0	—

Der Vergleich der Werte in den drei letzten Vertikalreihen zeigt, dass die theoretisch berechneten und die experimentell gefundenen Zahlen für $(1-\alpha)\sqrt{v}$ Abweichungen bis zu 700% aufweisen. Dass die ONSAGERsche Gleichung nicht den individuellen Faktor jedes Salzes erfasst, kann man auch beim Vergleich der Salze KJ und $AgNO_3$ erkennen: Für beide Salze sind identisch die physikalischen Faktoren $T = 298^\circ$, $DK\varepsilon = 26$ und $\lambda_\infty \cdot \eta = 0{\cdot}646$ (0·647), infolgedessen gibt die Berechnung den identischen Zahlenwert $(1-\alpha)\sqrt{v} = \mathbf{2{\cdot}64}$. Der direkte Versuch dagegen gibt für diese „elektroisomeren", aber chemisch verschiedenen Salze **5·05** bzw. **19·13**.

V. Solvens: Epichlorhydrin ($\overset{O}{CH_2 . CH} . CH_2Cl$). **DK.** $\varepsilon = \mathbf{22{\cdot}4}$. $\eta^{25} = \mathbf{0.01031}$.

Tabelle 25.

Salz: Piperidiniumpikrat $C_5H_{10}NH_2 . OC_6H_2(NO_2)_3$. $t = 25^\circ$[1]).

$v =$	100	200	400	800	1600	3200	4800	6400	9600	∞
I $\lambda =$	7·27	9·60	12·66	16·67	21·23	26·83	30·15	—	—	45
II $\lambda =$	—	—	13·28	17·28	21·99	27·07	—	32·29	35·04	
$\alpha_I =$	0·1615	0·2133	0·2813	0·3705	0·4718	0·5962	0·670	—	—	
$\alpha_{II} =$	—	—	0·2950	0·384	0·4887	0·6016	—	0·7176	0·7787	
$K_I = \frac{\alpha_I^2 \cdot 10^4}{(1-\alpha_I)v} =$	3·11	2·892	2·753	2·725	2·634	2·75	2·834	—	—	
$K_{II} =$	—	—	3·088	2·992	2·92	2·838	—	2·85	2·86	
$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	—	—	20·5	22·6	22·8	22·6	21·7	

Mittelwert: **22·0.**

Der Mittelwert aus beiden Versuchsreihen ist $K = \mathbf{2{\cdot}86 \cdot 10^{-4}}$. Die Endverdünnung ($v = 9600$) beträgt dabei das 48- bis 96fache der Anfangsverdünnung, der Dissoziationsgrad schwankt zwischen $\alpha_{100} = 0{\cdot}1615$ bis $\alpha_{9600} = 0{\cdot}7787$, wobei wiederum $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ gesetzt wurde. Aus den Beobachtungen leitet sich für $(1-\alpha)\sqrt{v}$ der Wert **22·0** ab, während die ONSAGERsche Gleichung den Wert $(1-\alpha)\sqrt{v} = \mathbf{3{\cdot}66}$ fordert.

[1]) WALDEN, loc. cit. 1913.

Angeschlossen sei die nachstehende zahlenmässige Gegenüberstellung.

Ihren DK ε nach stehen folgende Lösungsmittel einander nahe; wir haben folgende α-Werte:

Tabelle 26.

1	2	3	4	5	6
$t = 25^{\circ}$ $v = 1000$	ε	Starkes Salz $N(C_2H_5)_4J$		Schwaches Salz Piperidin-Pikrat	
		$\lambda_\infty \cdot \eta$	$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$	$\lambda_\infty \cdot \eta$	α_{1000}
Äthylrhodanid .	29·7 (26·5)	0·623	$\frac{69 \cdot 8}{80} = 0 \cdot 873$	0·487	0·564 (s. o.)
Propionitril . . .	27·7	0·673	$\frac{139}{163} = 0 \cdot 852$	0·570	$\frac{83 \cdot 8}{138} = 0 \cdot 608$
Cyanessigsäureäthylester	26·2	0·668	$\frac{23 \cdot 56}{26 \cdot 7} = 0 \cdot 882$	0,568	$\frac{16 \cdot 67}{22 \cdot 7} = 0 \cdot 734$
Benzonitril . . .	25	0·663	$\frac{44 \cdot 9}{53 \cdot 5} = 0 \cdot 839$	0·521	0·438 (s. o.)
Äthylalkohol . .	24	0·585	$\frac{45 \cdot 4}{53 \cdot 4} = 0 \cdot 851$	0·583	$\frac{40 \cdot 3}{53 \cdot 2} = 0 \cdot 758$ (THOMAS u. MARUM)
Epichlorhydrin .	22·6	0·660	$\frac{54 \cdot 1}{64.0} = 0 \cdot 845$	0·464	0·400 (s. o.)

Aus dieser kleinen Zusammenstellung ist ersichtlich: 1. der Wesensunterschied im Verhalten eines „starken" Salzes ($N(C_2H_5)_4J$) und eines grossionigen „schwachen" (Piperidinpikrat) — man vergleiche die entsprechenden Horizontalreihen der Tabelle 26, sowie die Vertikalreihen 4 und 6 — sowie 2. die individuelle Beeinflussung der α-Werte eines schwachen Salzes je nach dem chemischen Typus des Lösungsmittels, die DK der letzteren sind nicht wesentlich voneinander verschieden ($\varepsilon \sim 23$ bis 27), dagegen differieren bei ein und derselben Verdünnung $v = 1000$ die Dissoziationsgrade α des gewählten schwachen Salzes erheblich ($\alpha \sim 0 \cdot 400$ bis $0 \cdot 758$), während das „starke" Salz nur Schwankungen von $\alpha = 0 \cdot 84$ bis $0 \cdot 88$ aufweist.

VI. Lösungsmittel: Aceton (CH_3COCH_3). DK = 21. $t = 25^{\circ}$.

Zuerst sei das Verhalten typischer starker Salze an dem Beispiel von Natriumjodid und Tetraäthylammoniumchlorid veranschaulicht.

Tabelle 27. Natriumjodid NaJ[1]).

$v =$	100	500	1000	2000	5000	10000	∞
$\lambda_v =$	109·7	143·2	155·0	164·6	171·7	173·2	184·6
$\alpha =$	0·594	0·776	0·840	0·892	0·930	0·940	
$K = \frac{10^3 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)\, v} =$	8·70	5·37	4·40	3·68	2·48	1·48	
$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	5·01	5·06	4·83	4·95	6·0	Mittelwert: 5·1.

Tabelle 28. Tetraäthylammoniumchlorid $N(C_2H_5)_4 . Cl$[2]).

$v =$	1000	2000	5000	10000	20000	50000	100000	∞
$\lambda =$	151·6	163·8	176·2	182·6	187·1	191·2	193·2	198·1
$\alpha =$	0·765	0·827	0·890	0·922	0·945	0·9652	0·9753	
$\frac{10^3 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)\, v} =$	2·49	1·98	1·44	1·09	0·81	0·54	0·39	
$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	(7·43)	7·74	7·78	7·80	7·78	7·78	7·81	

Die beiden starken binären Salze sollen nun nach der ONSAGERschen Gleichung für $(1-\alpha)\sqrt{v}$ geprüft werden. [Die nachher tabellierten Zahlenwerte für α, λ_∞ und $\frac{a}{\lambda_\infty}$ entnehme ich der Arbeit von WALDEN, ULICH und BUSCH[3]).]

Salze	λ_∞	$\lambda_\infty \cdot \eta$	a	Ber. nach ONSAGER $(1-\alpha)\sqrt{v}$	Gefunden $\frac{a}{\lambda_\infty}$	Gefunden $(1-\alpha)\sqrt{v}$
NaJ	184·6	0·583	980	3·43	5·31	5·1 (s. o.)
$N(C_2H_5)_4Cl$.	198·1	0·626	1550	3·31	7·83	7·79 (s. o.)

Während wiederum die beiden gefundenen Werte untereinander praktisch identisch sind, weicht der theoretische Wert um 150 bis 240 % davon ab.

Diesen starken Salzen stellen wir nun zwei schwache gegenüber.

Tabelle 29. Lithiumchlorid $LiCl$.
(Die λ_v-Werte sind von SERKOV gefunden worden.)

$v =$	100	200	500	1000	2000	∞
$\lambda =$	7·8	11·3	17·3	24·6	34·0	175·6 (P.W.)
$\alpha =$	0·0444	0·0644	0·0985	0·1401	0·1936	
$1-\alpha =$	0·9556	0·9356	0·9015	0·8599	0·8064	
$\frac{10^5 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)\, v} =$	2·07	2·21	2·15	2·28	2·32	

Mittelwert: $K = \mathbf{2{\cdot}21 \cdot 10^{-5}}$.

1) Wir benutzen die λ-Werte von McBAIN 1920. 2) WALDEN, ULICH und BUSCH, loc. cit. 1926. 3) WALDEN, ULICH und BUSCH, Z. physikal. Ch. **123**, **459**. **1926**.

Tabelle 30. Diäthylammoniumchlorid $NH_2(C_2H_5)_2 . Cl$[1]).

$v =$	660·5	792·4	1189	1990	2388	3052	4380	∞
$\lambda =$	12·36	12·28	15·66	19·66	21·17	23·53	27·35	196·4
$\alpha =$	0·0629	0·0676	0·0797	0·100	0·1078	0·120	0·140	
$1-\alpha =$	0·9371	0·9324	0·9203	0·900	0·8922	0·880	0·860	
$\frac{10^6 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	6·39	6·18	5·78	5·59	5·48	5·34	5·15	

Mittelwert: $K = 5 \cdot 5 \cdot 10^{-6}$.

Augenscheinlich liegen auch in den Acetonlösungen mindestens zwei ganz verschieden geartete Klassen von Salzen vor; die Grössenordnung der λ- und α-Werte von Tabelle 27 und 28 ist vollkommen abweichend von derjenigen für die Salze in Tabelle 29 und 30. Das erste Salzpaar weist eine starke Abnahme der K-Werte auf, das zweite Salzpaar dagegen lässt eine deutliche Tendenz zum Konstantwerden der K-Werte erkennen. Bemerkenswert ist das Verhalten des typischen binären Alkalichlorids $LiCl$, das ja zu den im Ionengitter kristallisierenden Salzen gerechnet wird, hier jedoch eine Dissoziationskonstante $K = 2 \cdot 21 \cdot 10^{-5}$ ergibt, demnach dem typischen schwachen Elektrolyten CH_3COOH in Wasser nahekommt ($K = 1 \cdot 80 \cdot 10^{-5}$).

In welchen Ausmassen die Differenzierung dieser Salze, je nach der Individualität derselben, sowie nach der Natur des Solvens erfolgt, kann aus den folgenden Zahlenwerten für die Dissoziationsgrade α bei der Verdünnung $v = 1000$ ersehen werden:

$t = 25°$	$NaJ(NaBr)$	$LiCl$	$N(C_2H_5)_4 . Cl$	$NH_2(C_2H_5)_2 . Cl$	$MgSO_4$
In Wasser $\alpha_{1000} =$	0·979	0·976	0·972	0·976	$\frac{211}{262} = 0 \cdot 805$ (JONES)
In Aceton $\alpha_{1000} =$	0·840	0·140	0·765	0·078	—

Nach BJERRUM[2]) sollten — da die DK-Werte für Aceton und Wasser wie 1:4 sich verhalten — infolge der viermal grösseren interionischen Kräfte in Aceton, die Leitfähigkeitskoeffizienten $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ (= klassischer Dissoziationsgrad) für gleichmolare Lösungen „für einwertige Ionen in Aceton den zweiwertigen in Wasser ähnliche Werte" ergeben. Der Vergleich des Salzes $MgSO_4$ (in Wasser) mit NaJ oder $N(C_2H_5)_4Cl$ in Aceton zeigt die annähernde Erfüllung dieser Forderung, dagegen sind $LiCl$ und $NH_2(C_2H_5)_2Cl$ Salze eines gänzlich abweichenden Verhaltens.

[1]) WALDEN, ULICH und BUSCH, Z. physikal. Ch. **123**, 445. 1926. [2]) BJERRUM, Danske Selsk. Skr. (7) **9**, 33. 1926.

Das Lithiumchlorid *LiCl* wird als ein vollständig ionisierter, typisch heteropolarer Elektrolyt in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol betrachtet[1]). Lithiumchlorid muss wegen seiner Ionendimensionen, die noch grösser sind als diejenigen von Kaliumchlorid, zu den Stoffen gerechnet werden, für welche die DEBYE-HÜCKELschen Formeln noch mehr als für *KCl* und *NaCl* gelten[2]). In wässerigen Lösungen ist es „unterhalb 0·1 norm. fast völlig dissoziiert“[3]). Auf Grund der Überführungszahlen erhalten wir das folgende Bild bei den molaren Konzentrationen m:

LiCl.

Wasser $t = 18°$		Methylalkohol $t = 25°$
$m \sim 1$	0·1 0·01	$m \sim$ 0·637 — 0·063; n_{Cl} = **0·708** $m \sim$ 0·063 — 0·0063
n_{Cl} = 0·738 KUSCHEL	**0·687** **0·670** GOLDHABER	n_{Cl} = **0·676** PEARCE u. HARTLEY
Theoretisch für $m = 0$ $\frac{65·4}{98·9}$ = **0·681** $\left(= \frac{l_{An}}{\lambda_\infty}\right)$		$\frac{51·3}{90·9}$ = 0·564 FRAZER u. HARTLEY

LiCl.

Äthylalkohol (17° bis 25°)	Aceton
$m \sim$ 0·607 — 0·064; n_{Cl} = **0·713** $m \sim$ 0·064 — 0·0064 n_{Cl} = **0·680** PEARCE u. HARTLEY. m = 0·013 n_{Cl} = **0·58** — **0·63** DRUCKER	m = 0·05; n_{Cl} = **1·45** SERKOV m = 0·1 — 0·3; n_{Cl} = **0·937** — **1·210** BIRKENSTOCK
Theoretisch für $m = 0$ $\frac{21·4}{38·8}$ = **0·552**	Theoretisch für $m = 0$ $\frac{105·1}{175·6}$ = **0·599**

Hieraus ist zu entnehmen, dass Lithiumchlorid in konzentrierteren Lösungen (etwa 1 norm.) durchweg komplexe Molekeln bildet, sowie dass diese Komplexität in der Reihenfolge Wasser < Methylalkohol < Äthylalkohol < Aceton ansteigt, jedoch bei $m \sim 0·1$ in Wasser praktisch aufgehoben ist, dagegen in den Alkoholen und in Aceton noch weiter besteht, wobei sie in Aceton ganz erhebliche Werte aufweist ($n_{Cl} \geqq 1$ gegen 0·599 theoretisch). Für die Komplexität der *LiCl*-Molekeln, insbesondere in Aceton, sprechen auch die Untersuchungen von NIES (loc. cit.), dessen Leitfähigkeitsmessungen unter Jodzusatz sich auf ($m \sim 0·2$), also konzentriertere Lösungen beziehen. Die obigen

[1]) Vgl. z. B. E. SCHREINER, Z. physikal. Ch. **133**, 420. 1928. **135**, 461. 1928. [2]) BJERRUM, Danske Selsk. Skr. (7) **9**, 28. 1926. [3]) NERNST und NAUDÉ, Z. physikal. Ch. **135**, 226, 234, 249. 1928.

Messungen (Tabelle 29) der Leitfähigkeit betreffen stark verdünnte Lösungen ($v = 100$ bis 2000), und in diesem grossen Verdünnungsintervall werden wir hauptsächlich mit den depolymerisierten Lithiumchloridmolekeln zu tun haben. [Nach DUTOIT und FRIDERICH (1898) führen ebullioskopische Messungen zu einem einfachen Molargewicht $M = LiCl$.] Diese $LiCl$-Molekeln verhalten sich nun ganz wie ein Halbelektrolyt, der stufenweise dissoziiert, etwa wie die Essigsäure in Wasser ($K = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$).

Die folgende kleine Zusammenstellung soll an fünf typischen starken Salzen in sechs Lösungsmitteln die Mannigfaltigkeit der α-Werte veranschaulichen.

Tabelle 31. Dissoziationsgrade $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ bei $v = 1000$. $t = 25°$.

Lösungsmittel	DK ε_{25}	$N(C_2H_5)_4J$	KJ	$LiBr$	$AgNO_3$	Piperidinpikrat
Wasser	79	$\frac{105{\cdot}5}{109{\cdot}7} = 0{\cdot}962$	0·978	0·976	0·977	0·969
Methylalkohol .	33 (34)	$\frac{107}{115} = 0{\cdot}930$	0·932	0·923	0·878	$\frac{95{\cdot}6}{106{\cdot}8} = 0{\cdot}895$ THOM. u. MAR.
Acetonitril . . .	36	$\frac{174{\cdot}4}{187{\cdot}1} = 0{\cdot}932$	0·931	0·660 (*Li*-Pikrat)	0·884	$\frac{134}{171} = 0{\cdot}784$
Äthylalkohol .	24	$\frac{45{\cdot}4}{53{\cdot}4} = 0{\cdot}851$	0·849	0·841	$\frac{34{\cdot}95}{43} = 0{\cdot}813$	0·758
Benzonitril . . .	25·2	$\frac{44{\cdot}9}{53{\cdot}5} = 0{\cdot}839$	0·838	0·407	0·445	0·438
Aceton	21	$\frac{166{\cdot}5}{209} = 0{\cdot}797$	0·836	0·416	etwa 0·1	0·574

Wir erkennen hieraus, dass 1. dem Wasser eine ausgleichende Wirkung allen fünf binären Salzen gegenüber zukommt, indem sie alle praktisch gleich stark dissoziiert sind; 2. Methyl- und Äthylalkohol eine Differenzierung der „Stärke" hervorbringen, indem $N(C_2H_5)_4J$, KJ und $LiBr$ einerseits, $AgNO_3$ und Piperidinpikrat andererseits je eine Gruppe bilden; 3. Benzonitril (trotz des nahezu gleichen ε-Wertes wie Äthylalkohol) eine weitere Abstufung der „Stärke" der Salze bewirkt, d. h. nur noch die Jodide $N(C_2H_5)_4J$ und Jodkalium als starke Salze auftreten lässt, während nun $LiBr$ mit $AgNO_3$ und Piperidinpikrat zusammen eine Gruppe von nahezu gleich

schwachen Salzen bilden, und dass 4. Aceton die grösste „streuende“ oder differenzierende Wirkung ausübt, indem die Salze der letztgenannten Gruppe ($LiBr$, $AgNO_3$ und Piperidinpikrat) ihrerseits verschieden stark werden und auch die Jodide eine beginnende Differenzierung erkennen lassen. Es ist tatsächlich bemerkenswert, wie bei dieser relativ grossen Verdünnung ($v = 1000$) z. B. die starken Salze Lithiumbromid und Silbernitrat beim Übergang von Äthylalkohol zu Benzonitril, also bei praktisch gleichbleibenden DK ($\varepsilon = 24$ und 25·2) ihren Charakter als Elektrolyte so tiefgehend ändern und wie das Silbernitrat in Aceton zu einem ganz schlechten Elektrolyten herabsinkt. Die Annahme einer plötzlich eintretenden erheblichen „Ionenassoziation“ kann doch wohl fallen gelassen werden[1]), da die ε-Werte praktisch dieselben oder wenig abweichend sind ($\varepsilon = 24$, 25·2 und 21).

VII. Lösungsmittel: Acetophenon $C_6H_5COCH_3$. DK $\varepsilon = 18{\cdot}1$ (Drude). Viscosität $\eta^{25} = 0{\cdot}0165$.

Tabelle 32. Salz: Lithiumbromid $LiBr$. $t = 25°$.

Die Leitfähigkeitswerte wurden der Untersuchung von Morgan und Lammert[2]) entlehnt, den Grenzwert λ_∞ haben wir nach der $\sqrt{c}$-Formel extrapoliert.

Versuchsreihen	I	I	II	I	I	I	II
$v =$	87·6	177·5	184·9	351·1	646	1689	2093
$\lambda =$	3·565	4·813	4·838	6·551	8·549	12·32	14·33
$\alpha =$	0·1019	0·1375	0·1382	0·1872	0·2442	0·3520	0·4094
$1-\alpha =$	0·8981	0·8625	0·8618	0·8128	0·7558	0·6480	0·5906
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	1·32	1·24	1·20	1·23	1·22	1·14	1·36
$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	—	—	—	29·9	—

Versuchsreihen	I	II	I	II	II	I	
$v =$	4065	4572	5255	6770	8250	17700	∞
$\lambda =$	17·52	18·32	19·41	21·06	22·19	26·26	35
$\alpha =$	0·5006	0·5234	0·5546	0·6017	0·6340	0·7503	
$1-\alpha =$	0·4994	0·4766	0·4454	0·3983	0·3660	0·2497	
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	1·23	1·26	1·31	1·34	1·33	1·27	
Mittelwert: $K = \mathbf{1{\cdot}27 \cdot 10^{-4}}$.							
$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	31·9	32·3	32·3	32·8	33·2	33·2	
Mittelwert: **33**.							

Das Verdünnungsgebiet erstreckt sich von $v = \mathbf{87{\cdot}6}$ bis $v = \mathbf{17700}$.

[1]) Vgl. auch Walden, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 23. 1930. [2]) Morgan und Lammert, J. Am. chem. Soc. **46**, 1127. 1924.

Tabelle 33. Salz: Lithiumchlorid $LiCl$. $t = 25°$.
Auch dieses Salz haben MORGAN und LAMMERT (loc. cit.) gemessen.
Für das Lithiumchlorid setzen wir den Grenzwert $\lambda_\infty = 33{\cdot}4$.

$v =$	178	248	366·3	800	1728	∞
$\lambda =$	0·6141	0·7221	0·8642	1·273	1·851	33·4
$\alpha =$	0·0183	0·0216	0·02587	0·0381	0·05542	
$1-\alpha =$	0·9817	0·9784	0·9741	0·9619	0·9446	
$\frac{10^6 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha) v} =$	1·93	1·92	1·88	1·89	1·88	

Mittelwert: $K = \mathbf{1{\cdot}90 \cdot 10^{-6}}$.

Es ist augenscheinlich, dass die beiden typischen „starken" Salze Lithiumbromid und Lithiumchlorid ganz das Verhalten von „schwachen" Elektrolyten aufweisen. Das Lithiumbromid $LiBr$ gehorcht dem Massenwirkungsgesetz in dem grossen Verdünnungsbereich zwischen $v = 87{\cdot}6$ und 17700, indem es bei Verwendung des klassischen Dissoziationsgrades $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ die Dissoziationskonstante $K = 1{\cdot}27 \cdot 10^{-4}$ besitzt. Die Konstante der Li-Chlorids ist von ganz anderer Grössenordnung!

Um an den Lithiumsalzen die differenzierende Wirkung der Lösungsmittel den drei Halogenionen (Chlor, Brom und Jod) gegenüber zu zeigen, teilen wir die nachstehende kleine Tabelle mit.

Tabelle 34. Verhalten der Lithiumsalze. $v = 1000$. $t = 25°$.

Salz	Lösungsmittel			
	Äthylalkohol $\varepsilon = 24$	Benzonitril $\varepsilon = 25{\cdot}2$	Aceton $\varepsilon = 21$	Acetophenon $\varepsilon = 18$
	α_{1000}	α_{1000}	α_{1000}	α_{1000}
LiJ	$\frac{38}{43{\cdot}8} = 0{\cdot}868$	$\frac{38{\cdot}45}{45{\cdot}99} = 0{\cdot}836$	$\frac{143}{186{\cdot}5} = 0{\cdot}767$	—
KJ	$\frac{43{\cdot}2}{50{\cdot}0} = 0{\cdot}849$	0·838 s. o.	$\frac{155{\cdot}2}{185{\cdot}6} = 0{\cdot}836$	$\frac{32{\cdot}5}{39{\cdot}8} = 0{\cdot}817$ LAM. u. MORG.
$LiBr$	$\frac{34{\cdot}5}{41} = 0{\cdot}841$	0·407 s. o.	$\frac{80{\cdot}4}{181} = 0{\cdot}445$	0·248 s. o.
$LiCl$	$\frac{33}{39} = 0{\cdot}846$	—	0·1401 s. o.	0·0417 s. o.

Mittel: $\alpha_m = 0{\cdot}851$

Betrachten wir zuerst die Salze mit dem Jodion: Verfolgen wir die Horizontalreihen von Äthylalkohol bis Acetophenon, so sehen wir, dass die α-Werte in den vier verschiedenen Lösungsmitteln, den ε-Werten folgend, eine absteigende Tendenz haben, jedoch von der-

selben Grössenordnung ($\alpha \lesssim 0{\cdot}8$) bleiben. Geht man die Horizontalreihe für Brom-Lithium durch, so fällt die sprunghafte Abnahme der α-Werte auf, jedes Lösungsmittel beginnt in einer spezifischen Weise sich zu dokumentieren und die Abstände zwischen den Anfangs-, den Mittelgliedern und Acetophenon wechselt im Verhältnis von 4:2:1. Der individuelle Einfluss der Natur des Lösungsmittels tritt noch schärfer hervor, wenn wir das Chlorion (in der Bindung mit dem *Li*-Ion) betrachten, hier wird das Verhältnis der α-Werte für die drei Lösungsmittel wie 20:3·5:1. Betrachtet man parallel die Vertikalreihen der vier Lösungsmittel, so steht einerseits in Äthylalkohol die annähernde Gleichheit der α-Werte für Jodid, Bromid und Chlorid, andererseits je in Benzonitril, Aceton und Acetophenon die enorme Differenzierung der drei Halogensalze, obgleich sowohl für jedes einzelne Lösungsmittel die DK ε = const ist, als auch für alle tabellierten Lösungsmittel die ε-Werte nicht erheblich voneinander abweichen.

VIII. Lösungsmittel: Flüssiges Ammoniak NH_3. $\varepsilon \sim 21$.

Tabelle 35. Salz: Silberjodid AgJ. $t = -33{\cdot}5°$.

Die nachstehenden λ-Werte sind den beiden Serienmessungen von Franklin und Kraus[1]) entlehnt worden. Der Grenzwert $\lambda_\infty = 278$ ist von Davies[2]) extrapoliert worden.

$v =$	123	212	245·7	314·1	487·4	951·4	967·2
$\lambda =$	56·2	71	73·63	83·5	94·92	122·7	121·0
$\alpha =$	0·2022	0·2554	0·2649	0·3004	0·3414	0·4414	0·4356
$(1-\alpha) =$	0·7978	0·7446	0·7351	0·6996	0·6586	0·5586	0·5644
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	4·13	4·13	3·88	4·11	3·63	3·67	3·48

$v =$	4984	5192	10310	12210	26420	∞	
$\lambda =$	198·1	197·0	226·7	233·9	256·3	278	
$\alpha =$	0·7126	0·7086	0·8155	0·8414	0·9209		
$(1-\alpha) =$	0·2874	0·2914	0·1845	0·1586	0·0792		
$\frac{10^4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	3·54	3·32	3·50	3·66	4·06		

Mittelwert für das Verdünnungsgebiet $v = 123$ bis 26420: $K = \mathbf{3{\cdot}76 \cdot 10^{-4}}$.

Zum Vergleich setzen wir die nachfolgenden Beispiele hierher, wobei als Verdünnung $v = 1000$ gewählt ist:

---

[1]) Franklin und Kraus, Am. chem. J. **23**, 277. 1900. J. Am. chem. Soc. **27**, 191. 1905. [2]) Davies, J. physical Chem. **29**, 473ff. 1925.

Salz	Lösungsmittel			
	Äthylalkohol $\varepsilon = 24$	Benzonitril $\varepsilon = 25{\cdot}2$	Aceton $\varepsilon = 21$	Ammoniak $\varepsilon \sim 21$
KJ s. o.	$\alpha = 0{\cdot}849$	$\alpha = 0{\cdot}838$	$\alpha = 0{\cdot}836$	$\alpha = \frac{288}{339} = 0{\cdot}850$
$AgNO_3$ s. o. . .	$\alpha = 0{\cdot}813$	$\alpha = 0{\cdot}445$	$\alpha = \sim 0{\cdot}1$	$\alpha = \frac{232}{287} = 0{\cdot}808$
AgJ	—	—	—	$\alpha = \frac{124}{278} = 0{\cdot}446$

Das Jodion in Verbindung mit K^+ als Kation ist in allen vier Medien normal; das Ag^+-Kation in Verbindung mit dem NO_3^--Anion ist in Alkohol normal und entspricht dem Verhalten in Ammoniak; die Verbindung beider in $Ag^+.J^-$ fällt dagegen aus der Reihe der „starken" Salze heraus. Vergleichen wir nun im Schmelzfluss das Silbernitrat mit dem Silberjodid, so finden wir auf gleiche Temperaturen $t = 550°$ extrapoliert (annähernd):

	Leitfähigkeit $\lambda_{550°}$	Viscosität $\eta_{550°}$
AgJ	99·3	0·036
$AgNO_3$	67·7	0·012

Dem Silbernitrat käme also trotz der wesentlich geringeren Viscosität eine geringere molare Leitfähigkeit zu als dem Salz AgJ. Die beiden Salze dürften demnach in der Ammoniaklösung (trotz des scheinbar identischen $Ag(NH_3)_n$-Kations) eine verschiedene Konstitution haben. Für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung ist es jedenfalls interessant, dass das Silberjodid als ein typischer starker, binärer Elektrolyt sich ganz verschieden von dem so ähnlich gebauten Silbernitrat verhält: im weiten Verdünnungsgebiet $v = 123$ bis 26420 gehorcht es dem Massenwirkungsgesetz und ähnelt vollkommen den schwächeren organischen Säuren in Wasser.

An die bisher besprochenen Lösungsmittel, deren Ionisierungsvermögen für Salze auf Grund früherer Erfahrungen als recht erheblich betrachtet wurde (was auch im Einklang mit den DK dieser Medien $\varepsilon = 36{\cdot}1$ bis 18 stand), wollen wir nun Lösungsmittel anschliessen, die teils sauerstofffreie Kohlenwasserstoffe sind und noch jetzt als „nichtionisierende" Medien bezeichnet werden (z. B. Äthylenchlorid, Chloroform), teils die niedrigsten Vertreter der Amine der Fettreihe darstellen (Methyl- und Äthylamin), den Schluss bildet das Verhalten eines binären Salzes in Äthyläther.

Beispiele für das Verhalten der starken binären Salze in den Kohlenwasserstoffen Tetrachloräthan $C_2H_2Cl_4$ und Dichloräthylen $C_2H_2Cl_2$ hatten wir schon in einer vorangegangenen Abhandlung[1]) mitgeteilt, dort hatte sich ergeben, dass der klassische Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ und das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ in bemerkenswerter Weise für zahlreiche Salze seine Gültigkeit erweist. Indem wir auf diese Untersuchungen verweisen, wollen wir hier den Einzelfall des Äthylenchlorids als eines Ionisierungsmittels für unsere „schwachen" Salze genauer betrachten und die Frage nach der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes prüfen.

IX. Lösungsmittel: Äthylenchlorid $CH_2Cl.CH_2Cl$. DK $\varepsilon = 10$. Viscosität $\eta^{25} = 0{\cdot}007853$.

Aus unserer früheren Untersuchung[2]) entnehmen wir die nachstehenden Leitfähigkeitsmessungen bei 25°, indem wir auch hier das Verhalten der starken binären Salze vorausnehmen.

Tabelle 36. Tetraäthylammoniumchlorid $N(C_2H_5)_4.Cl$.

$v =$	1000	2000	5000	10000	20000	50000	100000	200000
$\alpha =$	0·261	0·333	0·439	0·535	0·641	0·769	0·837	0·885
$K =$	9·18	8·31	6·87	6·16	5·72	5·12	4·30	$3{\cdot}41 \cdot 10^{-5}$
$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	—	(46·5)	50·8	51·65	51·55	51·43

Mittelwert: **51·4**.

Tabelle 37. Tetraäthylammoniumpikrat $N(C_2H_5)_4.OC_6H_2(NO)_2)_3$.

$\alpha =$	0·392	0·470	0·593	0·687	0·769	0·854	0·897	0·927
$K =$	25·3	20·82	17·31	15·03	12·80	9·97	7·77	$5{\cdot}88 \cdot 10^{-5}$
$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	(28·9)	(31·3)	32·7	32·7	32·6	32·7

Mittelwert: **32·7**.

Für $(1-\alpha)\sqrt{v}$ nach Onsager berechnet $= 7{\cdot}71$, also wiederum gänzlich verschieden von dem beobachteten Wert zwischen den grossen Verdünnungen $v = 20000$ bis 200000 (siehe auch nachher).

Tabelle 38. Tetramethylammoniumpikrat $N(CH_3)_4.OC_6H_2(NO_2)_3$.

$\alpha =$	0·198	0·249	0·351	0·441	0·542	0·676	0·771	0·838
$K =$	4·89	4·13	3·80	3·48	3·21	2·82	2·60	$2{\cdot}17 \cdot 10^{-5}$
$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	—	—	(64·8)	72·45	72·42	72·45

Mittelwert: **72·4**.

[1]) Vgl. Walden und Gloy, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 427ff. 1929. [2]) Vgl. Walden und Busch, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 99ff. 1929.

An diesen drei starken Salzen kann man im allgemeinen das Verhalten dieser guten Elektrolyte im Verdünnungsgebiet $v=5000$ bis 200000 verfolgen, die Dissoziationskonstanten K nehmen dabei mehr oder weniger schnell ab; im besonderen kann man unschwer die Differenzierung auch dieser Salze erkennen. Bei gleichem Kation $N(C_2H_5)_4^+$ ist das Pikrat stärker als das Chlorid, bei gleichem Anion (Pikrat) ist der Einfluss des Kations sichtbar: $N(CH_3)_4^+ < N(C_2H_5)_4^+$.

An den drei starken Salzen wollen wir noch die ONSAGERsche Gleichung

$$\frac{(1-\alpha)}{\sqrt{c}} = (1-\alpha)\sqrt{v} = \left[\frac{0\cdot818\cdot10^6}{(\varepsilon\cdot T)^{3/2}} + \frac{82}{(\varepsilon\cdot T)^{1/2}\cdot\lambda_\infty\cdot\eta}\right]$$

prüfen (a = Tangente der Grenzgeraden der KOHLRAUSCHschen Gleichung $\lambda_v = \lambda_\infty - a\sqrt{c}$).

Salz $t=25°$	λ_∞	$\lambda_\infty\cdot\eta$	a	Ber. nach ONSAGER $(1-\alpha)\sqrt{v}$	Gefunden $\frac{a}{\lambda_\infty}$	Gefunden $(1-\alpha)\sqrt{v}$
1. Tetraäthylammoniumpikrat .	71·3	0·563	2330	7·71	32·7	32·7 } s. o.
2. Tetraäthylammoniumchlorid .	69·1	0·543	3570	7·80	51·7	51·4 } s. o.
3. Tetramethylammoniumpikrat	74·9	0·589	5430	6·53	72·5 loc. cit. S. 105	72·4 } s. o.

Die theoretischen (nach ONSAGERs Gleichung abgeleiteten) Werte für $(1-\alpha)\sqrt{v}$ weichen von den experimentell gefundenen Werten um 400 bis 1100% ab. Wie wenig diese Gleichung dem individualen Charakter der Salze Rechnung trägt, ersieht man auch beim Vergleich der Salze 1 und 2: beide Salze haben identische Werte für T und ε, nahezu übereinstimmend sind $\lambda_\infty\cdot\eta = 0\cdot563$ und $0\cdot543$, demnach ergibt sich theoretisch $(1-\alpha)\sqrt{v} = 7\cdot71$ und $7\cdot80$. Aus dem Versuch erkennen wir den überkompensierenden bzw. differenzierenden Einfluss der chemischen Faktoren, indem $(1-\alpha)\sqrt{v} = 32\cdot7$ und $51\cdot7$ ist; dabei sind teils beide Ionen gross, teils aber das Anion klein.

Nunmehr wollen wir die Durchrechnung der nicht vollständig alkylierten, d. h. der von uns als schwach bezeichneten Salze (vgl. Acetonitrillösungen) vornehmen. In der Gleichung $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ hatten wir für die Salze (36 bis 38) hohe Werte der Dissoziationsgrade α ($\alpha = 0\cdot198$ bis $0\cdot885$ bis $0\cdot927$), die folgenden Salze zeichnen sich durch aussergewöhnlich kleine Zahlenwerte aus. Es kann also hier der Ausdruck

$(1-\alpha) \sim 1$ gesetzt und daher die Gleichung vereinfacht werden, indem man $K = \frac{\alpha^2}{v}$, bzw. $K_1 = \frac{\alpha}{\sqrt{v}}$ schreibt.

Tabelle 39. Tripropylammoniumpikrat $N(C_3H_7)_3 . HOC_6H_2(NO_2)_3$.

$v =$	30510	25460	15980	13340	11140	8710
$\lambda =$	2·528	2·251	1·822	1·628	1·511	1·318
$\alpha =$	0·03718	0·0331	0·02679	0·02294	0·0222	0·01938
$K \cdot 10^8 =$	4·71	4·45	4·62	4·40	4·53	4·40
	Mittelwert: $K = \mathbf{4{\cdot}52 \cdot 10^{-8}}$.					
$K_1 \cdot 10^4 = \frac{\alpha}{\sqrt{v}} =$	2·13	2·08	2·12	2·07	2·10	2·08
$v =$	2410	2190	1446	1207	∞	
$\lambda =$	0·6941	0·6600	0·5558	0·5021	68	
$\alpha =$	0·0102	0·009705	0·00817	0·00738		
$K \cdot 10^8 =$	4·47	4·39	4·65	4·55		
	Mittelwert: $K = \mathbf{4{\cdot}52 \cdot 10^{-8}}$.					
$K_1 \cdot 10^4 = \frac{\alpha}{\sqrt{v}} =$	2·08	2·08	2·14	2·12		

Tabelle 40. Triäthylammoniumpikrat $N(C_2H_5)_3 . HOC_6H_2(NO_2)_3$.

$v =$	36680	19210	13390	10220	8726	5214	2897	2036	1738	∞
$\lambda =$	2·438	1·819	1·560	1·375	1·250	0·9129	0·7046	0·6071	0·5586	80
$\alpha =$	0·03047	0·02274	0·0195	0·01719	0·01563	0·01141	0·00881	0·00759	0·00695	
$K \cdot 10^8 =$	2·62	2·75	2·89	2·94	2·84	2·53	2·70	2·88	2·80	

Mittelwert: $K = \mathbf{2{\cdot}77 \cdot 10^{-8}}$.

Tabelle 41. Dipropylammoniumpikrat $N(C_3H_7)_2H . HOC_6H_2(NO_2)_3$

$v =$	23480	20440	12300	10700	8570	7457	5587	∞
$\lambda =$	1·284	1·179	0·9154	0·8911	0·8141	0·7823	0·6922	80
$\alpha =$	0·0161	0·01474	0·01145	0·0111	0·01018	0·00978	0·00865	
$10^8 \cdot K =$	1·12	1·08	1·08	1·17	1·22	1·29	1·35	

Mittelwert: $K = \mathbf{1{\cdot}19 \cdot 10^{-8}}$.

Tabelle 42.

Monopropylammoniumpikrat $NH_3(C_3H_7) . OC_6H_2(NO_2)_3$.

$v =$	25500	13830 →	13370	10820	9310	7288	6072	∞
$\lambda =$	1·892	1·408	1·348	1·285	1·187	1·101	1·012	84
$\alpha =$	0·0225	0·01676	0·01605	0·0153	0·0141	0·0131	0·0121	
$10^8 \cdot K =$	2·04	2·07	1·96	2·20	2·18	2·39	2·42	

Mittelwert: $K = \mathbf{2{\cdot}18 \cdot 10^{-8}}$.

Vergleicht man die Ergebnisse der in Tabellen 39 bis 42 aufgeführten Salze mit den zuerst tabellierten tetraalkylierten Salzen, so ist der Unterschied geradezu frappant: es scheinen zwei ganz

verschiedene Elektrolytgruppen vorzuliegen, z. B. als Pikrate gemessen, bei $v = 20000$:

Kation:	$N(C_2H_5)_4^+$	$NH(C_2H_5)_3^+$	$NH(C_3H_7)_3^+$	$NH_2(C_3H_7)_2^+$	$NH_3(C_3H_7)^+$
Diss.-Grad $\alpha =$	0·769	0·0228	0·030	0·0147	0·020
Diss.-Konst. $K =$	$12800 \cdot 10^{-8}$	$2{\cdot}75 \cdot 10^{-8}$	$4{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-8}$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-8}$

Hierbei handelt es sich durchweg um Salze mit grossen organischen Ionen; so hat z. B. festes Tetraäthylammoniumpikrat das Molekularvolumen $\frac{M}{d_{18/4}} = \frac{358{\cdot}2}{1{\cdot}4} = 255{\cdot}9$ und Tripropylammoniumpikrat $\frac{M}{d_{18/4}} = \frac{372{\cdot}2}{1{\cdot}31} = 284{\cdot}1$. Die „Solvatation" solcher grossen Ionen sollte also nicht in Betracht kommen, oder sie kann nur geringfügig und von gleicher Grössenordnung sein. Dabei weist das erstgenannte Salz zwischen $v = 1000$ bis 30000 eine befriedigende Dissoziationskonstante ($K = 4{\cdot}52 \cdot 10^{-8}$) auf, während bei Tetraäthylammoniumpikrat der K-Wert von $25{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$ (bei $v = 1000$) auf $K = 12{\cdot}8$ (bei $v = 20000$) bzw. $10{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$ (bei $v = 30000$) herabsinkt.

Die Unterschiede zwischen den mono-, di- und trialkylierten Salzen gegenüber dem tetraalkylierten, gemessen an den Werten der Dissoziationskonstante K bei diesen hohen Verdünnungen ($v = 20000$), stehen im Verhältnis von 1 zu 3000 bis 12000. Und wiederum müssen wir hervorheben, dass alle diese Salze in verdünnten wässerigen Lösungen (z. B. $v = 1000$) praktisch den gleichen Dissoziationsgrad α haben, also alle gleich stark sind.

Pikrate in Wasser bei $t = 18°$. $v = 1000$.

Kationen:	$N(C_2H_5)_4^+$	$N(C_3H_7)_4^+$	$NH_2(C_2H_5)_2^+$	$NH_2(C_3H_7)_2^+$	$NH_3(i\text{-}C_4H_9)^+$
$\alpha_{1000} =$	0·964	0·959	0·962	0·956	0·963

An den Kohlenwasserstoff $C_2H_4Cl_2$ sollen nun die zwei ganz anders gebauten Verbindungen Methylamin und Äthylamin als Lösungsmittel angeschlossen werden. Sie boten in mehrfacher Hinsicht ein erhöhtes Interesse dar. Ihrer chemischen Konstitution nach gehören sie zu den „basischen" Medien, haben also einen ausgesprochenen chemischen Charakter, während die Kohlenwasserstoffe, Ketone, Nitrile usw. zu den sogenannten chemisch indifferenten Lösungsmitteln gezählt werden. Physikalisch reihen sie sich den Kohlenwasserstoffen an, indem ihre DK in dieselbe Reihe wie bei diesen fallen und die Dipolmomente nahe beieinander stehen.

	Äthylenchlorid $C_2H_4Cl_2$	Methylamin CH_3NH_2	Dichloräthylen $C_2H_2Cl_2$	Äthylamin $C_2H_5NH_2$
DK $\varepsilon =$	10 (20°)	$<$ 10·5 (bei 21°)	6·7 (bei 20°)	6·17 (bei 21°)
Dipolmom. $\mu \cdot 10^{18} =$	(1·5)	1·31	(1·3)	1·31

Beide Amine sind bisher nur in unzureichender Weise untersucht worden. Nach den orientierenden Messungen von FRANKLIN und KRAUS[1]), sowie GIBBS[2]), hat FITZGERALD[3]) Lösungen in Methylamin (z. B. Silbernitrat bis $v = 1038$ hinauf, Jodkalium bis $v = 5927$ hinauf) bei Temperaturen zwischen $t = -33·5°$ bis $+15°$ untersucht. In Äthylamin wurden zuerst von SHINN[4]), von FITZGERALD[3]), und insbesondere von MACKEE ELSEY[5]) Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt. Der letztgenannte Forscher untersuchte bei $t = -33·5°$ Lösungen von Silbernitrat (bis $v = 16000$ hinauf), Silberjodid, Bariumthiocyanat, Äthylaminhydrochlorid — die Leitfähigkeitswerte λ_v waren meist sehr klein (der Höchstwert für $AgNO_3$ betrug $\lambda_{16000} = 7·6$). Entsprechend den relativ niedrigen DK beider Medien traten hier Leitfähigkeitsmaxima und -minima, sowie abnorme Temperaturkoeffizienten auf[6]).

Nachdem wir in den vorausgehenden Beispielen das Verhalten von schwachen Salzen zu dem Massenwirkungsgesetz geprüft haben, wollten wir in den nachfolgenden Lösungsmitteln ausschliesslich die starken binären Salze als Versuchsobjekt verwenden. Grundsätzlich galt es nachzusehen, ob die in Tetrachloräthan und Dichloräthylen aufgefundenen Erscheinungen (annähernde Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes von starken Salzen in hohen Verdünnungsgebieten) auch in anders gebauten chemischen Stoffen mit geringen DK auftreten. Dazu aber mussten wir die Grenzleitfähigkeiten λ_∞ ermitteln können, was nur mit Hilfe von starken Salzen erreichbar schien. Es sei nur nebenbei bemerkt, dass die experimentellen Schwierigkeiten bei dem Arbeiten mit diesen beiden Aminen [deren Siedepunkte bei $-6°$ (Methylamin) bzw. 16·5° (Äthylamin) liegen] sehr gross waren, — die erhaltenen λ-Werte bei den Temperaturen $t = -15·0°$ und 0°

[1]) FRANKLIN und KRAUS, J. Am. chem. Soc. **24**, 90. 1900. [2]) GIBBS, J. Am. chem. Soc. **28**, 1395. 1906. FRANKLIN und GIBBS, J. Am. chem. Soc. **29**, 1381. 1907. [3]) FITZGERALD, J. physical Chem. **16**, 621. 1912. [4]) SHINN, J. physical Chem. **11**, 537. 1907. [5]) MACKEE ELSEY, J. Am. chem. Soc. **42**, 2454. 1920. [6]) Vgl. auch WALDEN, Z. physikal. Ch. **100**, 525. 1922.

können daher nicht die Genauigkeit der Messungen bei gewöhnlichen Temperaturen beanspruchen. Die Messungen sind von Herrn Dr. G. Storck[1]) ausgeführt worden.

X. Lösungsmittel: Methylamin CH_3NH_2. $\varepsilon \gtrsim 10$. $t = -15°$.
Viscosität $\eta_{15} = 0{\cdot}002847$.

Tabelle 43. Salz: Jodkalium KJ.

$v =$	251	420	791	4987	9884	15805	22460	35950	68060	∞
$\lambda =$	18·35	23·12	29·75	67·18	87·59	108·5	121·1	137·8	169	228
$\alpha =$	0·0805	0·1014	0·1305	0·2947	0·3842	0·4759	0·5311	0·6044	0·7412	
$\frac{10^5 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	2·81	2·72	2·47	2·47	2·43	2·73	2·68	2·57	3·11	

Mittelwert (für $v = 251$ bis 68060): $K = \mathbf{2{\cdot}67 \cdot 10^{-5}}$.

$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	—	—	—	66	70	75	67·5

Mittelwert: **70**.

Einem anderen Typus gehört das nächste starke Salz an:

Tabelle 44. Tetraäthylammoniumchlorid $N(C_2H_5)_4.Cl$.

$v =$	914	3739	9460	29400	120000	∞
$\lambda =$	28·30	49·65	70·50	105·1	150·6	195
$\alpha =$	0·1451	0·2546	0·3615	0·5390	0·7723	
$\frac{10^5 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	2·70	2·33	2·16	2·14	2·18	

Mittelwert (für $v = 3739$ bis 120000): $K = \mathbf{2{\cdot}20 \cdot 10^{-5}}$.

$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	(62·1)	79·1	78·9

Mittelwert: **79**.

In Benzonitril und in Acetophenon war für das typische binäre Salz Lithiumbromid $LiBr$ das Verhalten eines „schwachen" Elektrolyten nachgewiesen worden; hier in Methylamin zeigt auch das Jodkalium KJ als ein starkes anorganisches Salz das Verhalten eines „schwachen" Elektrolyten. Ihm schliesst sich das Tetraäthylammoniumchlorid $N(C_2H_5)_4Cl$ an. Beide Salze verhalten sich in dem basischen Lösungsmittel Methylamin ganz analog, wie die Base Ammoniak in dem amphoteren Lösungsmittel Wasser sich verhält:

Lösungsmittel:	Methylamin	Wasser	NH_3
KJ	$K = 2{\cdot}67 \cdot 10^{-5}$	—	
$N(C_2H_5)_4Cl$	$K = 2{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	—	
NH_3	—	$K = 2{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$ (Bredig) bzw. $1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ (Lundén; Noyes).	
CH_3NH_2	—	$K = 0{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ (Bredig).	
AgJ	—	—	$3{\cdot}76 \cdot 10^{-4}$.

[1]) Vgl. G. Storck, Diss., Rostock 1929.

XI. Lösungsmittel: Äthylamin $C_2H_5NH_2$. $\varepsilon = 6{\cdot}17$. $t = 0°$. Viscosität $\eta_0 = 0{\cdot}003414$.

Tabelle 45.

Salz: Tetraäthylammoniumpikrat $N(C_2H_5)_4.OC_6H_2(NO_2)_3$.

$$\lambda_\infty = \frac{0{\cdot}563}{0{\cdot}003414} = 165.$$

$v =$	9796	19358	35855	68255	153870	203200	∞
$\lambda =$	17·32	23·70	28·26	40·42	46·16	63·50	165
$\alpha =$	0·1047	0·1436	0·1713	0·2450	0·2798	0·3849	
$\frac{10^6 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	1·25	1·24	0·99	1·17	(0·71)	1·19	

Mittelwert: $K = \mathbf{1{\cdot}17 \cdot 10^{-6}}$.

$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	—	(197)	283	277

Mittelwert: **280**.

Tabelle 46.

Salz: Tetrapropylammoniumpikrat $N(C_3H_7)_4.OC_6H_2(NO_2)_3$.

$$\text{Grenzwert } \lambda_\infty = \frac{0{\cdot}489}{\eta(= 0{\cdot}003414)} = 143.$$

$v =$	6904	21835	70900	227550	648300	996500	∞
$\lambda =$	13·47	22·45	34·83	59·35	79·22	94·12	143
$\alpha =$	0·0942	0·1570	0·2436	0·4150	0·5540	0·6582	
$\frac{10^6 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	1·42	1·34	1·11	1·29	1·06	1·27	

Mittelwert: $K = \mathbf{1{\cdot}25 \cdot 10^{-6}}$.

$(1-\alpha)\sqrt{v} =$	—	—	—	280	359	341

Mittelwert: **325**.

Man wird nicht umhin können, diese Resultate bemerkenswert zu finden. Die Grenzwerte λ_∞ für beide Salze liessen sich nicht durch Extrapolation aus den experimentellen λ_v-Werten ermitteln. Dagegen haben wir mit Hilfe unserer Regel $\lambda_\infty \cdot \eta = \text{const}$ die fehlenden λ_∞-Werte ableiten können, da das Produkt $\lambda_\infty \cdot \eta$ für Tetraäthylammoniumpikrat $= 0{\cdot}563$, für Tetrapropylammoniumpikrat $= 0{\cdot}489$ ermittelt worden war[1]). Die Leitfähigkeitsmessungen erstrecken sich über das grosse Verdünnungsgebiet $v = 6904$ bis rund 1000000 Liter, die klassischen Dissoziationsgrade $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ steigen dabei etwa um 700% an, und die OSTWALDsche Verdünnungsgleichung gilt innerhalb der Fehlergrenzen, indem sie im Mittel $K = 1{\cdot}25 \cdot 10^{-6}$ liefert (Tabelle 46).

[1]) Vgl. WALDEN und Mitarbeiter, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 118. 1929. (A) **144**, 306. 1929.

Als letzte Beispiele lassen wir nun die Lösungen starker binärer Salze in Chloroform und in Äther folgen. Physikalisch weisen beide Medien eine grosse Übereinstimmung auf, z. B.:

	Chloroform	Äther
Eigenleitfähigkeit[1]	$K_{25} < 10^{-10}$	$K_0 < 10^{-11}$
DK	$\varepsilon_{18} = 4{\cdot}95$ (4·64 bei 25°, Harris)	$\varepsilon_0 = 4{\cdot}6$ (Isnardi)
Dipolmoment	$\mu \cdot 10^{18} = 1{\cdot}10$	1·22
Assoziationsfaktor	praktisch = 1	1

Trotz dieser grossen Ähnlichkeit im elektrischen Verhalten ist ein auffallender Unterschied im Lösungsvermögen vorhanden. Für die Lösungsarbeit[2]) eines binären Elektrolyten, bzw. für die von den Ionenladungen herrührende Lösungsaffinität gilt die Gleichung

$$\left(\frac{\varepsilon^2}{2r_1} + \frac{\varepsilon^2}{2r_2}\right)\left(1 - \frac{1}{D}\right) K_1 - \frac{2\varepsilon^2}{r_1 + r_2} \cdot K_2.$$

Hierin bedeuten: ε die Ladung der einwertigen Ionen mit dem Radius r_1 und r_2, D die DK des Lösungsmittels, $\frac{2\varepsilon^2}{r_1 + r_2}$ die Gitterenergie des binären Salzes. Für ein gegebenes binäres Salz mit grossen organischen Ionen, z. B. Tetraäthylammoniumpikrat, in zwei Lösungsmitteln, deren D-Werte praktisch identisch sind (z. B. Chloroform und Äther), müsste dann die Löslichkeit dieses Salzes wenigstens annähernd dieselbe sein. Das entgegengesetzte tritt ein: Chloroform löst die tetraalkylierten Ammoniumsalze (auch Jodide und Pikrate) gut, man kann 1 norm. Lösungen herstellen, während Äther sogar für das hochmolekulare Tetraisoamylammoniumpikrat ein schlechtes Lösungsmittel ist[3]). Der chemische Typus der Lösungsmittel ist also wesentlich mitwirkend neben dem Salztypus.

Für die Wahl der starken Salze bei unseren Leitfähigkeitsmessungen war nicht allein entscheidend die Löslichkeit, sondern auch die Forderung, den Grenzwert der Leitfähigkeit λ_∞ mit einiger Sicherheit ermitteln zu können. Da die experimentell bestimmten Leitfähigkeitswerte λ_v sogar bei Verdünnungen um $v = 200000$ knapp einige wenige Einheiten betrugen, verblieb als einziger Weg wiederum unsere Regel $\lambda_\infty \cdot \eta = \text{const}$, welche uns für Tetraäthylammoniumpikrat den

[1]) Vgl. unsere Leitfähigkeitsdaten (Z. physikal. Ch. (A) **147**, 21. 1930). [2]) Bjerrum, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1099. 1929. [3]) Über die Diskrepanz zwischen Lösungsvermögen und DK vgl. auch die interessante Untersuchung von K. Fredenhagen, Z. anorg. Ch. **186**, 1. 1930.

Wert $\lambda_\infty = \frac{0{\cdot}563}{0{\cdot}00538} = 105$ in Chloroform, für Tetraisoamylammoniumpikrat den Wert $\lambda_\infty \sim \frac{0{\cdot}418}{0{\cdot}00279} \sim 150$ ergab.

Die klassischen Dissoziationsgrade $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ wiesen äusserst geringe Werte auf. Wir haben daher die Gleichung $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ vereinfacht; indem $(1-\alpha) \sim 1$ gesetzt wurde, erhielten wir $K' = \sqrt{\frac{\alpha^2}{v}} = \frac{\alpha}{v^{1/2}}$.

XII. Lösungsmittel: Chloroform $CHCl_3$. $t = 25°$. DK $\varepsilon = 4{\cdot}95$.

Tabelle 47.

Salz: Tetraäthylammoniumpikrat $N(C_2H_5)_4.OC_6H_2(NO_2)_3$.

$v =$	5113	5852	11910	16880	17640	24140	25240
$\lambda =$	0·385	0·424	0·575	0·754	0·757	0·936	0·945
$\alpha =$	0·00368	0·00404	0·00548	0·00718	0·00721	0·00892	0·00900
$K' = \frac{\alpha}{\sqrt{v}} =$	$5{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	5·25	5·02	5·53	5·43	5·74	5·67

$v =$	38190	49620	51880	78480	95520	97210	∞
$\lambda =$	1·303	1·628	1·535	2·168	2·213	2·250	105
$\alpha =$	0·0124	0·0155	0·0146	0·0206	0·0211	0·0215	
$K' = \frac{\alpha}{\sqrt{v}} =$	6·35	6·96	6·42	7·37	6·82	6·89	

Mittelwert: $\frac{\alpha}{\sqrt{v}} = 6{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$ bzw. $K = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{v}}\right)^2 = 39 \cdot 10^{-10}$.

Die Leitfähigkeitswerte λ sind klein, die klassischen Dissoziationsgrade $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ werden daher ebenfalls durch ausserordentlich kleine Zahlenwerte ausgedrückt, beide zeigen aber eine mit der Verdünnung v stetig zunehmende Tendenz. Naturgemäss fallen die Dissoziationskonstanten $K' = \frac{\alpha}{\sqrt{v}}$ sehr klein aus; auffallend ist die im Verdünnungsbereich $v \sim 5000$ bis 100000 für das „starke" Salz in Erscheinung tretende Zunahme der K-Werte — typisch für starke Salze in guten Ionisierungsmitteln ist ja gerade die Abnahme der K-Werte mit zunehmender Verdünnung.

Tabelle 48. Tetraäthylammoniumchlorid $N(C_2H_5)_4.Cl$.

$v =$	1296	3989	5914	7033	8463	8772
$\lambda =$	0·175	0·308	0·378	0·410	0·465	0·467
$\alpha =$	0·00159	0·00280	0·00344	0·00373	0·00423	0·00425
$K' = \frac{\alpha}{\sqrt{v}} =$	$4{\cdot}42 \cdot 10^{-5}$	4·43	4·47	4·45	4·60	4·54

Tabelle 48 (Fortsetzung).

$v =$	13000	17390	18610	38230	73620	∞
$\lambda =$	0·609	0·731	0·744	1·174	1·70	110
$\alpha =$	0·00554	0·00665	0·00676	0·0107	0·0154	
$K' = \frac{\alpha}{\sqrt{v}} =$	4·86	5·04	4·96	5·47	5·67	

Mittelwert: $K' = 4{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ bzw. $K \sim (4{\cdot}8 \cdot 10^{-5})^2 \sim 23 \cdot 10^{-10}$.

Trotzdem bei diesem Salz das Anion nicht gross ist (vorher hatten wir das Pikration), ist das Verhalten des Chlorids durchaus ähnlich dem Verlauf der λ, v-Kurve des Pikrats. Wiederum tritt ein langsames Ansteigen der K-Werte auf, der Mittelwert für K' ist $4{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$. Der in den gut (vgl. Acetonitril) ionisierenden Medien auftretende Unterschied im Dissoziationsgrad des Pikrats gegenüber dem Chlorid bleibt auch gewahrt in diesem äusserst schwachen Ionisierungsmittel.

XIII. Lösungsmittel: Äther $(C_2H_5)_2O$. DK $\varepsilon_0 = 4{\cdot}6$. $t = 0°$.

Tabelle 49.

Salz: Tetraamylammoniumpikrat $N(C_5H_{11})_4.OC_6H_2(NO_2)_3$.

$v =$	7235	10970	17840	33000	47220	71610	97030	147200	188600	∞
$\lambda =$	0·324	0·367	0·454	0·609	0·838	1·187	1·406	1·88	2·18	150
$\alpha =$	0·00216	0·00245	0·00303	0·00406	0·00559	0·00791	0·00937	0·0125	0·0145	
$\frac{\alpha}{\sqrt{v}} =$	$2{\cdot}54 \cdot 10^{-5}$	2·34	2·3	2·24	2·6	2·96	3·01	3·27	$2{\cdot}34 \cdot 10^{-5}$	

Mittelwert für $\frac{\alpha}{\sqrt{v}} = 2{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$ bzw. $K = 7{\cdot}3 \cdot 10^{-10}$.

Das allgemeine Bild des Verhaltens unseres starken Pikrats in Äther ist durchaus ähnlich demjenigen in Chloroformlösungen. Eine experimentelle Annäherung der λ_v-Werte an die Grenzleitfähigkeit λ_∞ ist unmöglich — nach unserer Formel $v = \left(\frac{272}{\varepsilon}\right)^3$ würde der Anfang des geradlinigen (zum Extrapolieren nach der $\sqrt{c}$-Formel erforderlichen Astes der λ, v-Kurve annähernd bei $v = 200000$ Liter Verdünnung liegen. Wir haben uns demnach diesem Wendepunkt der Kurve genähert, die Leitfähigkeitswerte λ_v weisen aber noch ganz geringe Werte ($\lambda \gg 2{\cdot}18$) auf. Die Verwendung unseres Produkts $\lambda_\infty \cdot \eta = \text{const}$ liefert für Tetraamylammoniumpikrat den Grenzwert $\lambda_\infty = \frac{0{\cdot}418}{0{\cdot}00279} = 150$ ($\eta_0 = 0{\cdot}00279$, TIMMERMANS 1928). Erstmalig ist es auf diesem Wege möglich, wie oben in Chloroform-, so hier in Ätherlösungen

annähernd die klassischen Dissoziationsgrade $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ zu ermitteln. Obgleich nun diese in dem grossen Verdünnungsbereich von $v = 7235$ bis zu 188600 von $\alpha = 0{\cdot}00216$ bis $0{\cdot}0145$ ansteigen, also um 700% anwachsen, bewegt sich doch die Dissoziationskonstante K' um den Mittelwert $2{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$. Ähnlich war das Verhalten in den Chloroformlösungen.

In beiden Lösungsmitteln, Chloroform und Äther, verhalten sich im allgemeinen die betrachteten starken Salze wie äusserst schwache Elektrolyte, z. B. wenn wir die folgenden Zahlenwerte für die Dissoziationskonstanten K nebeneinander stellen:

in Wasser:		in Alkohol:
Borsäure	$K = 6 \cdot 10^{-10}$ (LUNDÉN)	Salicylsäure $K = 2{\cdot}3 \cdot 10^{-9}$
m-Nitrophenol	$K = 5{\cdot}3 \cdot 10^{-9}$ (LUNDÉN)	(GOLDSCHMIDT)

in Chloroform:	in Äther:
$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	$N(C_5H_{11})_4$-Pikrat
$K = 3{\cdot}9 \cdot 10^{-9}$	$K = 7{\cdot}3 \cdot 10^{-10}$

In welchem Masse der individuelle bzw. spezifisch chemische Einfluss der Lösungsmittel mit geringer DK auch auf unsere „starken" Salze und bei Verdünnungen $v = 20000$ bis 100000 sich äussert, zeigt die folgende Zusammenstellung. (Siehe Tabelle 50.)

Prüfung der Onsagerschen Gleichung.

Die in den vorstehenden (13) Lösungsmitteln untersuchten „starken" Salze haben wir teilweise dazu benutzt, um die Gültigkeit der DEBYE-HÜCKEL-ONSAGERschen Gleichung zu prüfen. Aus dieser Gleichung folgt nach Umformung auf den Leitfähigkeitskoeffizienten $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ ($= \alpha =$ klassischer Dissoziationsgrad) für binäre Salze:

$$\frac{1-\alpha}{\sqrt{c}} = (1-\alpha)\sqrt{v} = \left[\frac{0{\cdot}818 \cdot 10^6}{(\varepsilon \cdot T)^{3/2}} + \frac{82}{(\varepsilon \cdot T)^{1/2} \cdot \lambda_\infty \cdot \eta}\right].$$

Für die beiden Magnesiumsalze haben wir die Wertigkeit $z = 2$ der beiden Ionen mitberücksichtigt. (Siehe Tabelle 51.)

Das Ergebnis dieser Gegenüberstellung der beobachteten und theoretisch nach ONSAGER geforderten Werte für $(1-\alpha)\sqrt{v}$ ist eindeutig: die Gleichung versagt[1]), trotzdem wir „verdünnte" Lösungen zum Vergleich verwenden, und die beobachteten Werte für $(1-\alpha)\sqrt{v}$ übertreffen die berechneten um 100 bis 2000%.

---

[1]) Vgl. auch WALDEN, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 29. 1930.

Tabelle 50.

Lösungsmittel	DK ε	Dipol-moment $\mu \cdot 10^{18}$	Verdünnung $v = 20000$		Verdünnung $v = 100000$		$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$
			Salz	$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$	Salz	$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$	
Pyridin	12·4	2·11	NaJ (Dutoit)	0·915	—	—	—
Ammoniak	etwa 21	1·5	AgJ	0·89	—	—	$3{\cdot}76 \cdot 10^{-4}$
Methylamin ($t = -15^\circ$)	>10	1·31	KJ	0·512	KJ	$>0{\cdot}75$	$2{\cdot}67 \cdot 10^{-5}$
			$N(C_2H_5)_4Cl$	0·451	$N(C_2H_5)_4Cl$	0·721	$2{\cdot}20 \cdot 10^{-5}$
Äthylenchlorid	10	1·5	$N(C_2H_5)_4Cl$	0·641	$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	0·897	—
					$N(C_5H_{11})_4$- „	0·923	—
					$N(C_3H_7)_4$- „	0·916	—
Tetrachloräthan	8·15	—	$N(C_3H_7)_4$-Pikrat	0·48	$N(C_3H_7)_4$- „	0·716	$1{\cdot}75 \cdot 10^{-5}$
			$N(C_5H_{11})_4$- „	—	$N(C_5H_{11})_4$- „	0·808	$3{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$
Dichloräthylen	6·7	(1·3)	$N(C_3H_7)_4$- „	—	$N(C_3H_7)_4$- „	0·641	$1{\cdot}12 \cdot 10^{-5}$
			$N(C_5H_{11})_4$- „	—	$N(C_5H_{11})_4$- „	0·805	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$
Äthylamin (0°)	6·2	1·31	$N(C_2H_5)_4$- „	0·146	$N(C_2H_5)_4$- „	0·265	$1{\cdot}17 \cdot 10^{-6}$
			$N(C_3H_7)_4$- „	0·155	$N(C_3H_7)_4$- „	0·279	$1{\cdot}25 \cdot 10^{-6}$
Chloroform	4·95	1·10	$N(C_2H_5)_4$- „	0·00772	$N(C_2H_5)_4$- „	0·0221	$3{\cdot}9 \cdot 10^{-9}$
Äther (0°)	4·6	1·22	$N(C_5H_{11})_4$- „	0·00315	$N(C_5H_{11})_4$- „	0·00941	$7{\cdot}3 \cdot 10^{-10}$

Tabelle 51. Vergleich der gefundenen und berechneten Werte für $(1-\alpha)\sqrt{v}$.

Lösungsmittel	DK ε	Salz	Grenzwert λ_∞^t	$\lambda_\infty \cdot \eta$	$\frac{a}{\lambda_\infty}$ gef.	$(1-\alpha)\sqrt{v}$ beob.	Verdünnung v	$(1-\alpha)\sqrt{v}$ nach ONSAGER
1. Wasser, $t = 18°$	81	$^1/_2\, MgSO_4$ (KOHLR.)	114·0	1·204	—	3·77	200— 10000	1·79
	81	$^1/_2\, Mg \begin{pmatrix} COO \\ COO \end{pmatrix}$	108	1·140	—	13·3	1000— 10000	1·84
2. Acetonitril, $t = 25°$	36	$N(C_2H_5)_4 . Cl$	174·9	0·601	2·74	2·67	500— 20000	2·05
		$H_3N(C_2H_5) . Cl$	187·5	0·645	36	35·6	5000— 10000	1·96
3. Nitrobenzol (25°)	36·1	$NH(C_5H_{11})_3$-Pikrat	25	0·455	—	18·7	1600— 6400	2·47
4. Äthylrhodanid (25°)	29·3	Piperidinpikrat	62·5	0·487	—	13·3	800— 3200	2·805
5. Benzonitril, $t = 25°$	25·2	„	42	0·521	—	20·0	1600— 6400	3·08
		KJ (MARTIN)	52·12	0·646	5·05	5·25	1000— 10000	2·64
		$LiBr$ (MARTIN)	36·17	0·449	20·58	20·2	2000— 10000	3·27
		$AgNO_3$ (MARTIN)	52·18	0·647	19·13	19·1	2000— 10000	2·64
6. Äthylalkohol (25°)	24	Piperidinpikrat (THOMAS u. MARUM)	53·2	0·583	7·67	7·60	625— 25000	3·015
7. Epichlorhydrin (25°)	22·4	Piperidinpikrat	45	0·464	—	22·0	1600— 9600	3·66
8. Aceton, $t = 25°$	21	NaJ	184·6	0·583	5·31	5·1	500— 10000	3·43
		$N(C_2H_5)_4Cl$	198·1	0·626	7·83	7·79	2000—100000	3·31
9. Acetophenon, $t = 25°$	18·1	$LiBr$	35	0·577	—	33	4065— 17700	4·00
10. Äthylenchlorid, $t = 25°$	10	$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	71·3	0·563	32·7	32·7	20000—200000	7·71
		$N(C_2H_5)_4 . Cl$	69·1	0·543	51·7	51·4	20000—200000	7·80
		$N(CH_3)_4$-Pikrat	74·9	0·589	72·5	72·4	50000—200000	6·53
11. Methylamin, $t = -15°$	>10	KJ	228	0·649	—	70	15800— 68000	8·73
		$N(C_2H_5)_4 . Cl$	195	0·555	—	79	29400—120000	9·15
12. Äthylamin, $t = 0°$	6·17	$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	165	0·563	—	280	154000—203200	15·38
		$N(C_3H_7)_4$-Pikrat	143	0·489	—	325	228000—997000	15·92

Über die Begriffe „starke" Elektrolyte (Salze) und „verdünnte" Lösungen.

Die Stellungnahme der modernen Dissoziationstheorie zu dem klassischen Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ ist aus den folgenden Worten zu entnehmen: „Man muss es bei unserem jetzigen Wissen als einen Fehler bezeichnen, den Leitfähigkeitskoeffizienten $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ $\left(\text{d. h.} \frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)$ eines starken Elektrolyten als einen Dissoziationsgrad zu betrachten und zu versuchen, auf ihn das Massenwirkungsgesetz anzuwenden ... Für sehr schwache Elektrolyten dagegen ist $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ immer noch als ein Dissoziationsgrad aufzufassen. Hier ist nämlich die Ionenkonzentration so gering, dass man die interionischen Kräfte vernachlässigen und mit konstanter Ionenbeweglichkeit rechnen kann"[1]. Ferner: „Für mittelstarke Elektrolyte kann man ... den wirklichen Dissoziationsgrad aus dem Leitfähigkeitskoeffizienten berechnen, indem man zu diesem die Korrektur für die interionischen Kräfte anbringt", also $\frac{\mu}{\mu_\infty} = \alpha f \mu$, wo α der Dissoziationsgrad und $f\mu$ ein Koeffizient für die interionischen Kräfte ist. Bei hinreichend geringer Ionenkonzentration wird der Faktor $f\mu = 1$.

Stehen nun die Begriffe „starker Elektrolyt" und „schwacher oder sehr schwacher Elektrolyt" eindeutig fest? Gibt es ein zuverlässiges, auf der chemischen Konstitution beruhendes Unterscheidungsmerkmal, und welches sind die Grenzgebiete der Dissoziation, bis zu welchen die einen herab- und die anderen (z. B. die schwachen Elektrolyte) hinaufgehen dürfen?

Ganz allgemein sagt man, dass die starken Elektrolyte die „Salze, die starken Säuren und Basen" sind (R. Abegg u. a.). Der Begriff „stark" kehrt dabei als Voraussetzung wieder bei den Säuren und Basen. Oder man verknüpft den Begriff mit den Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz, das „bei den sogenannten ‚starken Elektrolyten' (versagt), in denen die Konzentration der Ionen erheblich grösser als bei den schwachen Elektrolyten ist"[2]. „Die starken Elektrolyte gehorchen dem Massengesetz nicht"[3].

---

[1]) N. Bjerrum, Ergebn. d. exakt. Naturw. 5, 137. 1926. [2]) Eggert, Lehrbuch, S. 343. 1929. [3]) Eggert, Lehrbuch, S. 362. 1929.

„Schwache Elektrolyte ändern ihre molekulare Leitfähigkeit λ_v beim Verdünnen im Sinne des M. W. G.“ (Derselbe.) EUCKEN[1]) formuliert das Problem folgendermassen: „Insgesamt erscheint es . . . berechtigt, die einfachen Formeln . . . zur Bestimmung des Dissoziationsgrades $\left(\text{d. h. } \alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)$ sowie des Massenwirkungsgesetzes in seiner ursprünglichen Form $K = \frac{\alpha^2 \cdot C_0}{(1-\alpha)}$ bei schwach dissoziierenden Stoffen — zum mindesten bei geringen Ionenkonzentrationen — anzuwenden. Man pflegt diese Stoffe aus diesem Grunde in der Regel zu einer Gruppe zusammenzufassen und allgemein als ‚schwache Elektrolyte‘ zu bezeichnen. Zu ihr gehören die meisten organischen Säuren, zahlreiche organische echte Basen bzw. Hydrobasen, ferner eine ganze Anzahl anorganischer Basen und Säuren bzw. Hydrobasen und Hydrosäuren (z. B. NH_4OH, H_3PO_4, H_2SO_3).“ Zu der Klasse der „starken Elektrolyte“ gehören dann alle Stoffe, die stark dissoziieren, bzw. bei denen „die Abweichungen der Grösse α und der Faktoren f vom Wert 1 etwa von der gleichen Grösse oder sogar grösser als α sind,“ — „fast sämtliche Neutralsalze, sowie die meisten anorganischen Säuren und Basen gehören“ zu dieser Klasse. Im einzelnen gilt folgendes als feststehend: „Die Salze der Alkalien, des Ammoniums, des Thalliums und Silbers mit einbasischen Säuren sind in verdünnten Lösungen bei äquivalenten Konzentrationen gleich stark, und zwar . . . sehr weitgehend dissoziiert“[2]).

Nun zum zweiten massgebenden Begriff: „verdünnte Salzlösungen“.

Die von DEBYE und HÜCKEL aufgestellten, von ONSAGER $\left(\text{für den „Leitfähigkeitskoeffizienten“ } \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)$ erweiterten Formeln werden als ausreichend betrachtet, „um das Verhalten genügend verdünnter Elektrolytlösungen ausgezeichnet“ wiederzugeben. „Für verdünnte Salzlösungen bleibt keine Abnahme von Leitfähigkeit, osmotischer Wirkung oder Ionenaktivität übrig, die als unvollständige Dissoziation gedeutet werden kann“[3]). Der Begriff „verdünnte Salzlösungen“ ist leider ebenfalls zu unbestimmt und zu sehr an subjektive und zufällige Umstände gebunden. Als KOHLRAUSCH im Jahre 1876 die

[1]) EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik, S. 371f. 1930. [2]) NERNST, Theoretische Chemie, 8. bis 10. Aufl., S. 581. 1921. [3]) BJERRUM, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1094. 1929.

„verdünnten Lösungen" zu untersuchen begann, verstand er darunter 1 norm. bis 0·5 norm. Salzlösungen. Noch 1887, in einem Bericht über „die gegenwärtigen Anschauungen über die Elektrolyte von Lösungen", bewies er „die unabhängige Beweglichkeit der Ionen in verdünnter Lösung" mit 0·1 norm. Lösungen.

Mit der Entwicklung der Messmethoden und der Reindarstellung des Wassers verschiebt sich in der Experimentalarbeit der Begriff. Als Kohlrausch (1885) seine grosse Untersuchung „über das Leitvermögen einiger Elektrolyte in äusserst verdünnter wässeriger Lösung" veröffentlicht, da geht er sogar bis $v = 100000$ Äquiv./Liter hinauf. Doch 1899 bis 1900 wird wieder die Grenze zurückverlegt, indem er „auf die über $v = 10000$ hinausgehenden Verdünnungen Verzicht" leistet; die für das Gebiet der „sehr grossen Verdünnungen" aufgestellte Quadratwurzelformel $\lambda_\infty - \lambda_v = a\sqrt{c}$ wird auf den Geltungsbereich $v = 10000$ bis $v = 500$ bzw. 200 beschränkt. Soweit der Meister der experimentellen Bestimmung der Leitfähigkeiten in wässerigen Lösungen.

Anders sieht es bei der theoretischen Auswertung der Leitfähigkeitsdaten aus. Da finden wir bei den Schöpfern der Theorie von der vollständigen Dissoziation der „starken Elektrolyte" die Annahme, dass „bei hinreichend grossen Verdünnungen" (etwa unter 0·05 norm.) lediglich die elektrostatischen Ladungen der Ionen die Ursache der Abweichungen bilden[1]). W. Nernst und Mitarbeiter (loc. cit.) finden bei ihren bedeutsamen Untersuchungen, dass Abweichungen von den Forderungen der Debye-Hückelschen Theorie „auch in sehr verdünnten Lösungen" auftreten, wobei experimentell diese Verdünnungen meist zwischen $v = 10$ bis 500 (bis 1000) Mol/Liter sich bewegen. Bjerrum (siehe oben) bezieht sich schlechtweg nur auf „verdünnte Lösungen". Welche sind es nun eigentlich, und gilt dann dieser Begriff für alle Lösungsmittel und alle „starken" binären Salze?

Bei der Anwendung der gegebenen Begriffsbestimmungen über die „Stärke" der Elektrolyte auf das im vorhergehenden mitgeteilte Beobachtungsmaterial ergibt sich augenscheinlich, dass zahlreiche Salze ihre molekulare Leitfähigkeit beim Verdünnen im weiten Verdünnungsbereich ganz im Sinne des Massenwirkungsgesetzes ändern, demnach definitionsgemäss als schwache Elektrolyte anzuspre-

---

[1]) Vgl. den Hinweis bei W. Nernst, loc. cit., S. 199.

chen sind. Als schwache Elektrolyte weisen sie alsdann nur eine geringe Ionenkonzentration auf, d. h. sie gehören zu den schwach dissoziierten (bzw. dissoziierenden) Stoffen, sie sind also unvollständig dissoziierte Elektrolyte. Für die letztere Klasse nehmen wir ganz allgemein das Bestehen von Molekeln in der Lösung an. Es ist dann weiterhin zu folgern, dass auch die betreffenden Salze im bisherigen Sinne als Molekeln $K^+ \cdot A^-$, und nicht als „Ionenassoziationen" aufgefasst werden müssen, dass demnach grundsätzlich das klassische Dissoziationsschema von Arrhenius weiter besteht:

$$(K^+ \cdot A^-) \rightleftarrows K^+ + A^-.$$

Da unter den angeführten binären Salzen sowohl „schwache" (z. B. mono-, di- und trialkylierte Ammoniumchloride), als auch „starke" Salze (z. B. tetraalkylierte Ammoniumpikrate, Alkalisalze, Silbersalze) vertreten sind, so kann allgemein gesagt werden, dass alle typischen binären („starken" und „schwachen" Salze) in geeigneten (hydroxylfreien) Lösungsmitteln (mit einer DK $\gtreqless 30$) unvollständig dissoziiert bzw. molekular gelöst sind, demnach innerhalb weiter Verdünnungsbereiche (z. B. $v < 200$ bis $v = 30000$ bis 100000) im Sinne der schwachen Elektrolyte sich dem Massenwirkungsgesetz unterordnen.

Rückblick und Schlussergebnisse.

Die oben mitgeteilten Resultate sind nicht zu bewerten etwa als „Widerlegungen" der modernen Theorie oder als Bestätigungen der klassischen Arrheniusschen Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Sie stellen einfach Beiträge zur Lösungstheorie überhaupt dar, indem sie zeigen, welchen Mannigfaltigkeiten und Möglichkeiten wir gegenübergestellt werden, wenn wir den gewohnheitsmässigen Bereich von Salz, Lösungsmittel und Verdünnung verlassen und andere Typen und Versuchsbedingungen wählen. Was wir hierbei lernen, ist kurz das Folgende:

Weder das „Salz", noch das „Solvens", noch auch ihre etwaigen Zwischenprodukte in der Lösung sind durch die bisherigen rein physikalischen Zustandsgrössen erschöpfend bestimmt; der spezifische, chemische Charakter der Lösungsgenossen (Konstitution, Natur und Anordnung der Elementaratome usw.) spielt eine nicht unwesentliche Rolle und muss in jede Theorie als eine besondere Funktion eingeführt werden, wenn die realen Verdünnungsgebiete (und nicht allein die idealen Grenzzustände) in allen Lösungsmitteln

und für alle typischen binären Salze in ihrem experimentell ermittelten Verhalten erfasst, oder wenn von der Theorie das Verhalten dieser einfachen binären Elektrolyte in nichtwässerigen Lösungen vorausgesagt werden soll. Die bevorzugte Berücksichtigung der wässerigen Lösungen als des Prototyps führt zur Einseitigkeit der Theorie; die eingebürgerte Betrachtung der an Zahl geringen und der Bauart nach (aus elementaren Ionen bestehend) gleichartigen anorganischen Salze vom Typus *MeX* schliesst in sich eine Beschränkung der Mannigfaltigkeiten. Es scheint mir, dass die nicht ausreichend beachteten, nichtwässerigen Lösungen zu neuen theoretischen und experimentellen Untersuchungen Anregung zu geben berufen sind. Es sei an ein Wort FARADAYS erinnert: „In der Tat ist es ein grosser Vorzug unserer Wissenschaft, der Chemie, dass Fortschritte in derselben, seien sie gross oder klein, statt den Gegenstand der Untersuchung zu erschöpfen, vielmehr Tore öffnen zu neuen und umfassenderen Kenntnissen, die denen, welche die leichte Mühe einer Experimentaluntersuchung nicht scheuen, Freude und Nutzen in Fülle gewähren"[1]).

Kurz zusammengefasst können wir sagen:

1. Es wurden die Zahlenwerte λ_v des Leitvermögens von typischen binären Salzen in chemisch verschieden gebauten Lösungsmitteln und in weiten Verdünnungsgrenzen dazu benutzt, um mit Hilfe der nach der KOHLRAUSCHschen Quadratwurzelformel extrapolierten Grenzwerte λ_∞ die klassischen (ARRHENIUSschen) Dissoziationsgrade $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ zu bestimmen.

2. Die ermittelten α-Werte wurden alsdann zur Prüfung des Massenwirkungsgesetzes verwendet, indem für jedes einzelne Salz, im Bereich der tabellierten Verdünnungen, an der Hand des OSTWALDschen Verdünnungsgesetzes die „Dissoziationskonstante" $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ berechnet wurde.

3. Hierbei ergab sich, dass formal gleiche Salze, die nach dem Verhalten in wässerigen Lösungen als gleich „stark" gelten, in gewissen nichtwässerigen Lösungsmitteln sich scharf differenzieren, und zwar in dem Sinne, dass die einen — entsprechend der allgemeinen Erfahrung an wässerigen Lösungen — einen mit steigender Verdünnung v eintretenden schnellen Abfall der K-Werte aufweisen, also das

[1]) FARADAY, Ostwalds Klassiker, Nr. 87, S. 105.

Verhalten der „starken" Elektrolyte auch beim Übergang in (relativ gut dissoziierende) nichtwässerige Lösungsmittel beibehalten, die anderen jedoch im untersuchten Verdünnungsintervall praktisch konstante K-Werte ergeben, demnach sich ähnlich den typischen schwachen, unvollständig dissoziierten Elektrolyten (z. B. organischen Säuren) in Wasser verhalten; schliesst man dann von den letzteren rückwärts auf die betreffenden Salze, so folgt, dass

4. für diese Art von bisher zu den starken Elektrolyten gerechneten Salzen die klassische Dissoziationstheorie mit dem Gleichgewicht zwischen den undissoziierten Molekeln und abdissoziierenden Ionen gilt, also $(KA) \rightleftarrows K^+ + A^-$.

5. Wählt man Lösungsmittel mit immer geringerer Ionisierungskraft (bzw. mit einer immer kleiner werdenden DK ε), so kann man auch die (unter 3 angeführten) „starken" Salze, z. B. die tetraalkylierten Ammoniumsalze, sowie einige Alkalihalogenide — je nach der spezifischen Natur des Lösungsmittels — zu schwachen, unvollständig dissoziierten Elektrolyten umwandeln (vgl. Abschn. IV. $LiBr$ und $AgNO_3$ in Benzonitril; VI. $LiCl$ in Aceton; VII. $LiBr$ und $LiCl$ in Acetophenon; VIII. AgJ in flüssigem NH_3; X. KJ und $N(C_2H_5)_4Cl$ in Methylamin; XI. die Pikrate $N(C_2H_5)_4$-Pi und $N(C_3H_7)_4$-Pi in Äthylamin, sowie XII. und XIII. Pikrate in Chloroform und Äther). Sinngemäss kann dann auch für alle diese typischen Salze im Gebiet der (hohen) Verdünnungen bis zu $v = 20000$ bis 100000 und darüber die Existenz von undissoziierten Molekeln angenommen werden.

6. Eine Prüfung der ONSAGERschen Gleichung ergibt Abweichungen von 100 bis 2000% zwischen dem experimentell gefundenen und dem theoretischen (für das entsprechende Verdünnungsgebiet) geforderten Wert. Die bisher zur theoretischen Deutung der Ionisationszustände einfacher binärer Salze herangezogenen physikalischen Konstanten von Salz und Solvens sind unzureichend, um die chemische Eigenart der beiden Lösungsgenossen zu erfassen und das Verhalten des entsprechenden Salzindividuums vorauszusagen.

Rostock, Chemisches Institut der Universität.

30. März 1930.

Zur Kenntnis der Adsorptionserscheinungen in Mehrstoffsystemen.

Von

H. Cassel.

(Eingegangen am 22. 4. 30.)

Eine von mir früher abgeleitete thermodynamische Beziehung für die gleichzeitige Adsorption mehrerer Stoffe wird an Hand der Messungen von C. Wagner verifiziert.

Vor kurzem hat Herr C. Wagner[1]) aus Messungen der Oberflächenspannung σ wässeriger Lösungen von Anilin-Phenolgemischen, die in der Grenzfläche Wasser | Luft adsorbierten Mengen der einzelnen Bestandteile berechnet. Dieses Beispiel verdient deshalb besondere Beachtung, weil innerhalb gewisser Grenzen die Gegenwart des einen Bestandteils in der Oberfläche die des anderen befördert, im Gegensatz zu den Voraussetzungen der Langmuirschen Adsorptionstheorie und auch zu der Vermutung, zu der eine kritiklose Anwendung des sog. „Verdrängungsprinzips" von Reichinstein[2]) verleiten könnte.

In diesem Zusammenhang ist die Frage von Interesse, ob die Messungen Wagners eine Verifikation einer Beziehung gestatten, die ich wie ich früher gezeigt habe, für das Adsorptionsgleichgewicht im Mehrstoffsystem erfüllt sein muss[3]). Diese Prüfung liefert ein scharfes Kriterium für die Richtigkeit der Annahme, dass wirklich Gleichgewichtszustände zur Beobachtung gelangt sind, im vorliegenden Fall dafür, dass statische und nicht dynamische Oberflächenspannungen gemessen wurden.

Aus der allgemeinen, für konstante Temperatur und konstanten Druck geltenden Gleichung von Gibbs

$$d\sigma = -a_2 d\mu_2 - a_3 d\mu_3,$$

worin a_2, a_3 die pro Quadratzentimeter adsorbierten Molzahlen der gelösten Stoffe (Anilin 2, Phenol 3) und μ_2, μ_3 deren molare Potentiale bedeuten, ergibt sich, wenn für die gelösten Stoffe mit den Konzentrationen c_2, c_3 die Gültigkeit des idealen Gasgesetzes angenommen wird:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c_2}\right)_{c_3} = -\frac{a_2}{c_2} RT, \qquad \left(\frac{\partial\sigma}{\partial c_3}\right)_{c_2} = -\frac{a_3}{c_3} RT.$$

---

1) C. Wagner, Z. physikal. Ch. (A) **143**, 389. 1929. 2) D. Reichinstein, Z. Elektrochem. **31**, 593. 1925. 3) H. Cassel, Physikal. Z. **26**, 862. 1925.

Daraus folgt:

$$\frac{1}{c_2}\frac{\partial a_2}{\partial c_3} = \frac{1}{c_3}\frac{\partial a_3}{\partial c_2}. \qquad \text{(G)}$$

Aus der Tabelle 3 der WAGNERschen Arbeit erhält man für die Differenzenquotienten von $\frac{1}{c_2}\left(\frac{\partial a_2}{\partial c_3}\right)_{c_2}$

Tabelle 3a

c_3 \ c_2	0·01	0·03	0·05	0·07
0·01	0·4	0·9	0·1	0·3
0·03	1·6	0·4	— 0·5	— 0·4
0·05	0·6	— 0·4	— 0·3	— 0·7
0·07	0·1	— 0·6	— 0·2	— 0·1

und aus Tabelle 4 für $\frac{1}{c_3}\left(\frac{\partial a_3}{\partial c_2}\right)_{c_3}$

Tabelle 4a

c_3 \ c_2	0·01	0·03	0·05	0·07
0·01	0·5	0·8	0·00	0·3
0·03	1·6	0·5	— 0·5	— 0·4
0·05	0·5	— 0·4	— 0·2	— 0·8
0·07	0·2	— 0·5	— 0·2	— 0·1

Die Übereinstimmung der in korrespondierenden Feldern auftretenden Zahlenwerte kann kaum besser erwartet werden und spricht für die grosse Zuverlässigkeit der von WAGNER benutzten Blasendruckmethode. Hiernach kann man also die Werte der Tabelle 4, abgesehen von der ersten Zeile, auch aus dieser und Tabelle 3a mit genügender Genauigkeit ableiten.

Die Gültigkeit der Gleichung (G) rechtfertigt ferner die Annahme des idealen Zustandes der gelösten Stoffe unabhängig von der direkten Prüfung, dagegen gestattet sie (natürlich) keine Rückschlüsse auf ihren Molekularzustand in der Adsorptionsschicht, wo Assoziation und Kombination zu Doppelmolekülen möglich erscheinen.

Berlin, Institut f. physikal. Chemie d. Technischen Hochschule.

15. April 1930.

Verdünnungswärmen von $NaNO_3$, $NaClO_3$, $NaBrO_3$ und $NaJO_3$ in grosser Verdünnung bei 25·0° C.

Von

E. Lange und A. L. Robinson[1]).

19. Mitteilung über Thermochemische Untersuchungen[2]).

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 3. 30.)

Zusammenfassende Inhaltsübersicht.

Es werden die mit einem hochempfindlichen Differentialcalorimeter unterhalb der Konzentration 0·1 mol. bei 25·0° C gemessenen Verdünnungswärmen der vier Salze $NaNO_3$, $NaClO_3$, $NaBrO_3$ und $NaJO_3$ tabellarisch und kurvenmässig zusammengestellt. Die theoretische Diskussion der durchschnittlich auf $\pm 2\%$ genauen interpolierten integralen und differentialen Verdünnungswärmen ergibt beim $NaClO_3$ und $NaBrO_3$, in Übereinstimmung mit den bisher schon bekannten Aktivitätskoeffizienten für die Verdünnung unterhalb 0·0025 mol., keine individuellen Unterschiede, und zwar ist hier $V_m = 393\sqrt{m}$. Dagegen weicht das $NaJO_3$, im Gegensatz zu dem ebenfalls gleichen Aktivitätskoeffizienten, in bezug auf die Verdünnungswärmen in grosser Verdünnung von den ersten beiden Salzen ab. Auch $NaNO_3$ zeigt eine geringere, mit der für $NaJO_3$ übereinstimmende Anfangsneigung $V_m = 297\sqrt{m}$, wie es sein grösserer Aktivitätskoeffizient erwarten lässt. Im Sinne früherer Berechnungen lassen sich unter Benutzung des Drudeschen Interpolationswertes $\frac{dD}{dT} = -0·337$ die Anfangsneigungen der vier Salze am besten durch folgende

---

[1]) Zur Zeit beurlaubt von der University of Pittsburgh.

[2]) Zur Vereinfachung der Zitate aus früheren Arbeiten möge künftig folgende Bezifferung der Mitteilungen über „Thermochemische Untersuchungen von E. Lange und Mitarbeitern" verwendet werden: Nr. 1. J. Wüst und E. Lange, Z. Elektrochem. **30**, 523. 1924. Nr. 2. J. Wüst und E. Lange, Z. physikal. Ch. **116**, 161. 1925. Nr. 3. E. Lange, Z. physikal. Ch. **116**, 337. 1925. Nr. 4. E. Lange und F. Dürr, Z. physikal. Ch. **118**, 129. 1925. Nr. 5. E. Lange und F. Dürr, Z. Elektrochem. **32**, 85. 1926. Nr. 6. E. Lange und F. Dürr, Z. physikal. Ch. **121**, 361. 1926. Nr. 7. E. Lange und R. M. Fuoss, Z. physikal. Ch. **125**, 431. 1927. Nr. 8. E. Lange und J. Messner, Naturw. **15**, 521. 1927. Nr. 9. E. Lange und J. Messner, Z. Elektrochem. **33**, 439. 1927. Nr. 10. E. Lange und A. Eichler, Z. physikal. Ch. **129**, 285. 1927. Nr. 11. E. Lange und E. Schwartz, Z. physikal. Ch. **133**, 129. 1928. Nr. 12. E. Lange, Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie, Bd. XIX, Heft 6. 1928. Nr. 13. E. Lange und P. A. Leighton, Z. Elektrochem. **34**, 566. 1928. Nr. 14. E. Lange, Physikal. Z. **29**, 760. 1928. Nr. 15. E. Lange und J. Monheim, Z. Elektrochem. **35**, 29. 1929. Nr. 16. E. Lange und J. Meixner, Naturw. **17**, 273. 1929. Nr. 17. E. Lange und E. O. Rounsefell, Z. physikal. Ch. (A) **142**, 351. 1929. Nr. 18. E. Lange und J. Meixner, Physikal. Z. **30**, 670. 1929. Nr. 20, 21. Z. physikal. Ch. 1930, im Druck.

a-Werte darstellen: $a \approx 1\cdot5$ Å für $NaClO_3$ und $NaBrO_3$, $a \approx 5$ Å für $NaNO_3$ und $NaJO_3$. Der neue von CUTHBERTSON und MAASS angegebene Zahlenwert für $\frac{dD}{dT} = -0\cdot259$ lässt sich mit den gesamten bisher gemessenen Verdünnungswärmen nicht vereinbaren und dürfte wohl weniger genau als der DRUDEsche Wert sein. Zum Schluss wird diskutiert, ob die durch interionische Anteile nicht erklärbaren, in höheren Konzentrationen auftretenden negativen Abbiegungen der V_m-Kurven durch die Annahme undissoziierter Anteile zu erklären sind.

I. Einleitung.

Im Anschluss an frühere Messungen von Verdünnungswärmen wurden mit Hilfe eines schon mehrfach erwähnten Differentialcalorimeters (Nr. 8, 9, 12, 13, 14), das inzwischen in mancher Hinsicht verbessert worden ist, die vier Natriumsalze $NaNO_3$, $NaClO_3$, $NaBrO_3$ und $NaJO_3$ hinsichtlich ihrer Verdünnungswärmen in grosser Verdünnung bei 25° C untersucht. Für die Halogenate sind bisher nach experimentellen Unterlagen von V. SAMMET[1]) die Aktivitätskoeffizienten für 25° C durch G. N. LEWIS und M. RANDALL[2]) berechnet worden. Wenn auch diese Daten wohl nicht höchste Genauigkeit beanspruchen können, so sind sie doch in erster Annäherung für die drei Salze gleich gross. Im Sinne der von T. H. GRONWALL, V. K. LA MER und K. SANDVED[3]) für den Aktivitätskoeffizienten genauer durchgeführten Rechnungen der DEBYE-HÜCKELschen Theorie wäre hiernach auf wenigstens ungefähr gleichen „Ionenradius" des ClO_3^-, BrO_3^- und JO_3^- zu schliessen. Nach den entsprechenden, für die Verdünnungswärmen durchgeführten Rechnungen von E. LANGE und J. MEIXNER (Nr. 16, 18) würde man hiernach in denselben Konzentrationsgebieten einen gleich grossen interionischen Anteil in den gemessenen Verdünnungswärmen dieser Salze erwarten. Umgekehrt erscheint es nicht ausgeschlossen, aus stärkeren systematischen Unterschieden zwischen den Verdünnungswärmen auf einen eventuell darin enthaltenen, von Dissoziationseffekten herrührenden Anteil zu schliessen. Dass solche komplizierende Anteile in den Verdünnungswärmen mancher Salze vielleicht enthalten sind, ging schon aus den früher (Nr. 8, 9, 14) erhaltenen Näherungsresultaten am KNO_3 hervor. Dieses Salz zeigt bereits oberhalb 0·01 norm. Lösung eine so starke Abbiegung der Verdünnungswärmen nach negativen Werten, dass zur Erklärung die Theorie der interionischen An-

[1]) V. SAMMET, Z. physikal. Ch. **53**, 641. 1905. [2]) G. N. LEWIS und M. RANDALL (Übersetzung von O. REDLICH), Thermodynamik, S. 329. [3]) T. H. GRONWALL, V. K. LA MER und K. SANDVED, Physikal. Z. **29**, 358. 1928.

teile nicht ausreicht. Aus dem Grunde lag die Frage nahe, ob und inwieweit die vier genannten Natriumsalze mit ganz ähnlich gebauten Anionen dasselbe Verhalten zeigen.

Schliesslich war es interessant, die Grösse der aus den Aktivitätskoeffizienten zu entnehmenden a-Werte, in deren Berechnung der unsichere Wert für $\frac{dD}{dT}$ nicht eingeht, zu vergleichen mit den a-Werten, die man aus dem Vergleich der gemessenen mit den wegen der Unsicherheit in $\frac{dD}{dT}$ weniger genauen theoretischen Verdünnungswärmen erhält.

Nähere Einzelheiten über diese und einige andere damit zusammenhängende Fragen werden im Anschluss an die Messresultate, die im folgenden zusammengestellt sind, diskutiert werden.

II. Messresultate.

a) Präparate.

Die zur Messung verwendeten Präparate waren teils ($NaNO_3$, $NaJO_3$) von der Firma de Haën bezogene, analysenreine Substanzen, teils ($NaClO_3$, $NaBrO_3$) durch einmalige Umkristallisation gereinigte Laboratoriumspräparate. Da nach den bisherigen Erfahrungen geringe Verunreinigungen sich in den gemessenen Verdünnungswärmen angesichts der darin enthaltenen calorimetrischen Fehlergrenze von 1 bis 2% nicht störend bemerkbar gemacht haben, ist nicht anzunehmen, dass die vorliegenden Messdaten von dieser Seite her stärkere systematische Fehler aufweisen.

b) Messmethode.

Bezüglich der angewandten Messmethode sei auf die früheren Veröffentlichungen (Nr. 9, 12, 13, 14) und besonders auf eine im Druck befindliche ausführliche Beschreibung (Nr. 21) verwiesen. Die verwendeten Pipetten enthalten links (l) $24{\cdot}6 \pm 0{\cdot}1$ cm^3 und rechts (r) $24{\cdot}9 \pm 0{\cdot}1$ cm^3; die Calorimeterfüllung betrug in beiden Calorimeterhälften 800 cm^3 Wasser, bzw. 800 cm^3 verdünnter Lösung in den sogenannten „zweiten Einläufen" nach der ersten Verdünnung. Die Verdünnungswärmen von Lösung mit Wasser wurden unmittelbar anschliessend in beiden Calorimeterhälften gemessen; dann erfolgte nach dem Auspumpen der Pipetten und Wiederfüllen mit der Lösung von der Anfangskonzentration in ähnlicher Weise ein sogenannter „zweiter Einlauf". Wie die Konzentrationswerte in den Tabellen 1 bis 4 erkennen lassen,

schliesst die Endkonzentration nach einem zweiten Einlauf mit ausreichender Genauigkeit an die Endkonzentration eines ersten Einlaufs der mit doppelt hoher Ausgangskonzentration gemessenen Versuchsgruppe an, so dass sich die gesamten Messresultate praktisch ohne Interpolation zu einer gemeinsamen Kurve der experimentellen Daten zusammenfassen lassen. Die geringen Abweichungen zwischen den zusammenfallenden Konzentrationswerten, die zum Teil durch die unbedeutenden Unsymmetrien der beiden Calorimeterhälften bedingt sind, sind zu vernachlässigen. Die teils mit, teils ohne Kompensation erhaltenen Messdaten sind in den Tabellen 1 bis 4 zusammengestellt. Die angegebenen Unsicherheiten der einzelnen Messungen bedeuten die durch die Gangextrapolation bedingten restlichen Fehler, betreffen

Tabelle 1. $NaNO_3$. Gemessene Verdünnungswärmen bei 25·0° C.

Konzentration Mol/Liter		Calorimeterhälfte	cal kompensiert	Gemessene Wärmetönung[1]) cal	Unsicherheit der Einzelmessung cal	Verdünnungswärme $V_{m_{Anf}\, m_{End}}$ cal/Mol Salz	
m_{Anf}	m_{End}					Einzelmessung	Mittelwert
0·1	0·00308	(l)	0·0207	0·0234	0·0003	+ 9·5	+ 10·05 ± 0·55
0·1	0·00311	(r)	0·0207	0·0262	0·0002	+ 10·6	
0·1	0·00606	(l)	0·0207	0·0189	0·0005	+ 3·9	+ 4·1 ± 0·2
0·1	0·00613	(r)	0·0207	0·0211	0·0004	+ 4·3	
0·05	0·00154	(l)	0·0329	0·0332	0·0003	+ 27·0	+ 25·6 ± 0·9
0·05	0·00154	(l)	0·0267	0·0295	0·0002	+ 24·0	
0·05	0·001555	(r)	0·0329	0·0307	0·0004	+ 25·0	
0·05	0·001555	(r)	0·0267	0·0328	0·0003	+ 26·4	
0·05	0·00302	(l)	0·0579	0·0533	0·0005	+ 21·9	+ 21·4 ± 0·5
0·05	0·00306	(r)	0·0554	0·0516	0·0006	+ 20·9	
0·025	0·000769	(l)	0·0177	0.0191	0·0004	+ 31·1	+ 31·2 ± 0·1
0·025	0·000769	(l)	0·0177	0·0194	0·0004	+ 31·3	
0·025	0·000779	(r)	0·0177	0·0194	0·0002	+ 31·1	
0·025	0·001515	(l)	0·0266	0·0335	0·0006	+ 27·7	+ 26·3 ± 0·6
0·025	0·001515	(l)	0·0266	0·0308	0·0006	+ 25·4	
0·025	0·00153	(r)	0·0266	0·0316	0·0004	+ 25·8	
0·0125	0·000389	(r)	0·0104	0·0869	0·0003	+ 27·9	+ 26·1 ± 1·3
0·0125	0·000385	(l)	0·0104	0·0770	0·0002	+ 24·2	
0·0125	0·000389	(r)	0·0104	0·0812	0·0003	+ 26·1	
0·0125	0·000752	(l)	0·0104	0·0132	0·0005	+ 21·8	+ 23·0 ± 0·8
0·0125	0·000765	(r)	0·0104	0·0147	0·0006	+ 24·1	
0·0125	0·000765	(r)	0·0104	0·0141	0·0005	+ 23·0	
0·00625	0·000192	(l)	—	0·0246	0·0003	+ 16·0	+ 18·8 ± 1·6
0·00625	0·000194	(r)	—	0·0306	0·0002	+ 19·8	
0·00625	0·000192	(l)	—	0·0296	0·0001	+ 19·3	
0·00625	0·000194	(r)	—	0·0313	0·0001	+ 20·1	

[1]) Die sich auf die zweiten Einläufe mit jeweils rund doppelter Endkonzentration beziehenden „gemessenen Wärmetönungen" sind die bereits mittels des ersten Einlaufs auf Verdünnungswärmen umgerechneten Daten.

Tabelle 2. $NaClO_3$. Gemessene Verdünnungswärmen bei 25·0° C.

Konzentration Mol/Liter		Calori-meter-hälfte	cal kompen-siert	Ge-messene Wärme-tönung[1] cal	Unsicher-heit der Einzel-messung cal	Verdünnungswärme $V_{m_{Anf}\, m_{End}}$ cal/Mol Salz	
m_{Anf}	m_{End}					Einzel-messung	Mittelwert
0·1	0·00308	(l)	0·0558	0·0529	0·0005	+ 21·5	+ 21·3 ± 0·2
0·1	0·00311	(r)	0·0558	0·0526	0·0005	+ 21·1	
0·1	0·00606	(l)	0·0880	0·0710	0·001	+ 14·7	+ 14·5 ± 0·2
0·1	0·00613	(r)	0·0880	0·0702	0·0008	+ 14·3	
0·05	0·00154	(l)	0·0334	0·0404	0·0004	+ 32·9	+ 32·7 ± 0·2
0·05	0·001555	(r)	0·0334	0·0403	0·0004	+ 32·5	
0·05	0·00302	(l)	0·0557	0·0650	0·0006	+ 26·9	+ 26·8 ± 0·1
0·05	0·00306	(r)	0·0557	0·0655	0·0005	+ 26·7	
0·025	0·00769	(l)	0·0223	0·0201	0·0005	+ 32·6	+ 32·7 ± 0·1
0·025	0·00779	(r)	0·0223	0·0204	0·0004	+ 32·8	
0·025	0·001515	(l)	0·0334	0·0344	0·0007	+ 28·4	+ 28·2 ± 0·2
0·025	0·00153	(r)	0·0334	0·0343	0·0006	+ 28·0	
0·0125	0·000385	(l)	—	0·00801	0·0002	+ 26·1	+ 27·6 ± 1·0
0·0125	0·000389	(r)	0·0114	0·00845	0·0004	+ 27·2	
0·0125	0·000389	(r)	—	0·00920	0·0004	+ 29·6	
0·0125	0·000752	(l)	—	0·0150	0·0005	+ 24·8	+ 25·5 ± 0·5
0·0125	0·000765	(r)	0·0114	0·0156	0·0005	+ 25·4	
0·0125	0·000765	(r)	—	0·0161	0·0005	+ 26·2	

Tabelle 3. $NaBrO_3$. Gemessene Verdünnungswärmen bei 25·0° C.

Konzentration Mol/Liter		Calori-meter-hälfte	cal kompen-siert	Ge-messene Wärme-tönung[1] cal	Unsicher-heit der Einzel-messung cal	Verdünnungswärme $V_{m_{Anf}\, m_{End}}$ cal/Mol Salz	
m_{Anf}	m_{End}					Einzel-messung	Mittelwert
0·1	0·00308	(l)	0·0103	0·00885	0·0003	+ 3·6	+ 4·6 ± 0·9
0·1	0·00308	(l)	0·0103	0·0109	0·0003	+ 4·4	
0·1	0·00311	(r)	—	0·00995	0·0002	+ 4·0	
0·1	0·00311	(r)	0·0103	0·0153	0·0003	+ 6·2	
0·1	0·00606	(l)	0·0103	0·0150	0·0005	− 3·5	− 3·9 ± 0·4
0·1	0·00613	(r)	—	0·0211	0·0005	− 4·3	
0·05	0·00154	(l)	0·0303	0·0237	0·0003	+ 19·3	+ 19·2 ± 0·1
0·05	0·001555	(r)	0·0303	0·0238	0·0002	+ 19·1	
0·05	0·00302	(l)	0·0509	0·0346	0·0008	+ 13·7	+ 14·0 ± 0·3
0·05	0·00306	(r)	0·0405	0·0336	0·0005	+ 14·3	
0·025	0·000769	(l)	0·0103	0·0159	0·0002	+ 25·9	+ 26·05 ± 0·15
0·025	0·000779	(r)	0·0103	0·0161	0·0003	+ 26·2	
0·025	0·001515	(l)	0·0206	0·0255	0·0004	+ 21·0	+ 21·2 ± 0·2
0·025	0·00153	(r)	0·0206	0·0258	0·0005	+ 21·4	
0·0125	0·000385	(l)	0·0103	0·00848	0·0002	+ 27·6	+ 21·2 ± 0·4
0·0125	0·000389	(r)	0·0103	0·00834	0·0002	+ 26·8	
0·0125	0·000752	(l)	0·0103	0·0141	0·0004	+ 22·5	+ 22·85 ± 0·35
0·0125	0·000765	(r)	0·0103	0·0137	0·0004	+ 23·2	

[1]) Siehe S. 100, Anm. 1.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Konzentration Mol/Liter		Calorimeterhälfte	cal kompensiert	Gemessene Wärmetönung[1]) cal	Unsicherheit der Einzelmessung cal	Verdünnungswärme $V_{m_{Anf}\, m_{End}}$ cal/Mol Salz	
m_{Anf}	m_{End}					Einzelmessung	Mittelwert
0·00625	0·000192	(l)	—	0·0250	0·0002	+ 16·3	+ 22·3 ± 3·5
0·00625	0·000192	(l)	—	0·0420	0·0001	+ 27·0	
0·00625	0·000194	(r)	—	0·0421	0·0001	+ 27·4	
0·00625	0·000194	(r)	—	0·0286	0·0002	+ 18·4	
0·00625	0·000378	(l)	—	0·0700	0·0004	+ 23·1	+ 20·2 ± 2·8
0·00625	0·000382	(r)	—	0·0689	0·0003	+ 22·5	
0·00625	0·000382	(r)	—	0·0463	0·0004	+ 15·3	
0·00625	0·000378	(l)	—	0·0613	0·0003	+ 20·0	

Tabelle 4. $NaJO_3$. Gemessene Verdünnungswärmen bei 25·0° C.

Konzentration Mol/Liter		Calorimeterhälfte	cal kompensiert	Gemessene Wärmetönung[1]) cal	Unsicherheit der Einzelmessung cal	Verdünnungswärme $V_{m_{Anf}\, m_{End}}$ cal/Mol Salz	
m_{Anf}	m_{End}					Einzelmessung	Mittelwert
0·1	0·00308	(l)	0·1899	0·1881	0·0003	— 76·5	— 76·6 ± 0·1
0·1	0·00311	(r)	0·1899	0·1907	0·0003	— 76·6	
0·1	0·00606	(l)	0·3926	0·382	0·0005	— 79·2	— 79·1 ± 0·1
0·1	0·00613	(r)	0·3926	0·387	0·0005	— 79·0	
0·05	0·00154	(l)	0·0212	0·0295	0·0003	— 24·0	— 23·3 ± 0·7
0·05	0·001555	(r)	0·0212	0·0287	0·0002	— 22·6	
0·05	0·00302	(l)	0·0528	0·0661	0·0006	— 27·3	— 26·9 ± 0·4
0·05	0·00306	(r)	0·0528	0·0649	0·0004	— 26·5	
0·025	0·000769	(l)	—	0·00166	0·0004	+ 2·7	+ 3·7 ± 0·5
0·025	0·000769	(l)	—	0·00209	0·0002	+ 3·4	
0·025	0·000779	(r)	—	0·00277	0·0002	+ 4·5	
0·025	0·000779	(r)	—	0·00252	0·0002	+ 4·1	
0·025	0·001515	(l)	—	0·00047	0·0005	+ 0·4	+ 0·4 ± 0·4
0·025	0·001515	(l)	—	0·00021	0·0004	— 0·2	
0·025	0·00153	(r)	—	0·00123	0·0003	+ 1·0	
0·025	0·00153	(r)	—	0·00042	0·0004	+ 0·3	
0·0125	0·000385	(l)	—	0·00474	0·0002	+ 15·5	+ 12·7 ± 1·3
0·0125	0·000385	(l)	—	0·00334	0·0002	+ 10·9	
0·0125	0·000385	(l)	—	0·00382	0·0004	+ 12·5	
0·0125	0·000389	(r)	—	0·00366	0·0002	+ 11·9	
0·0125	0·000389	(r)	—	0·00379	0·0002	+ 12·2	
0·0125	0·000389	(r)	—	0·00393	0·0002	+ 13·1	
0·0125	0·000752	(l)	—	0·00663	0·0004	+ 11·0	+ 10·5 ± 0·7
0·0125	0·000752	(l)	—	0·00531	0·0007	+ 8·9	
0·0125	0·000752	(l)	—	0·00578	0·0007	+ 9·7	
0·0125	0·000765	(r)	—	0·00650	0·0004	+ 10·6	
0·0125	0·000765	(r)	—	0·00695	0·0005	+ 11·5	
0·0125	0·000765	(r)	—	0·00695	0·0004	+ 11·4	

[1]) Siehe S. 100, Anm. 1.

also nicht etwa vorhandene systematische Abweichungen. Letztere könnten unter Umständen in Form von Adsorptionswärmen auftreten; aus verschiedenen Gründen (vgl. Nr. 9, 12) glauben wir aber, schliessen zu können, dass die Resultate durch solche systematische Fehler nicht gestört sind. Im besonderen waren, wie schon früher auseinandergesetzt, die inneren Glaswände des Gefässes wiederum mit reiner Vaseline überzogen. Häufige Kontrollen in Form von Blindversuchen (vgl. Fig. 1a) ergaben, wie schon früher (Nr. 9, 12, 14), den Ausschlag Null, wenn die beiden Pipetten und die Calorimeterhälften mit Wasser

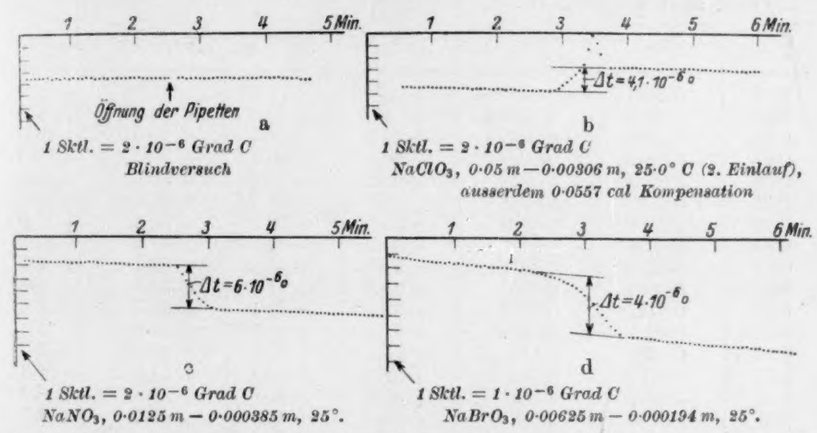


Fig. 1. Der Temperaturverlauf während eines Blindversuches und während einiger Verdünnungswärmen[1]).

oder mit derselben Lösung gefüllt waren. Bei den kleinen Wärmetönungen wurde zur Erhöhung der Messgenauigkeit die Galvanometerempfindlichkeit etwa verdreifacht, so dass sich, wie das Beispiel (Fig. 1d) zeigt, eine thermometrische Empfindlichkeit von $2{\cdot}86 \cdot 10^{-7}$ Grad/mm ergibt. Fig. 1 zeigt zugleich, dass durch Verwendung der anderweitig (Nr. 21) beschriebenen Thermosäule, die vollkommene Isolation ($> 5 \cdot 10^7$ Ohm) aufweist, die Streuungen in den einzelnen Galvanometerablesungen und in der durch Gangextrapolation erhaltenen Temperaturdifferenz noch etwa $2 \cdot 10^{-7}$ Grad (bei gewöhnlicher Empfindlichkeit) bzw. $0{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$ Grad (bei höherer Empfindlichkeit) betragen.

Durch die experimentellen Werte wurde eine interpolierte Kurve gelegt, die im Anfang innerhalb der Messgenauigkeit Proportionalität

[1]) Die graphisch dargestellten Beispiele kennzeichnen die in etwa 80% aller Versuche erreichte Genauigkeit.

mit $\sqrt{m}$ aufweist und demzufolge bis $m = 0$ geradlinig extrapoliert wurde (Fig. 2 und Fig. 3). Die Anfangsneigungen A für die vier Salze im Sinne der Formel $V_m = A\sqrt{m}$ betragen für $NaNO_3$ und $NaJO_3$ $A = 297$, für $NaClO_3$ und $NaBrO_3$ $A = 393$; die Genauigkeit dieser A-Werte kann etwa auf $\pm 5\%$ geschätzt werden. Die durch diese Extrapolation in

Tabelle 5.

Integrale Verdünnungswärmen (interpoliert) bei 25·0° C.

Anfangskonzentration in m Mol/Liter bzw. in n_2 Mol/100 H_2O			V_m			
$\sqrt{m}$	m	n_2	$NaNO_3$	$NaClO_3$	$NaBrO_3$	$NaJO_3$
0·01	0·0001	0·000180	+ 3·0	+ 3·9	+ 3·9	+ 2·9
0·03	0·0009	0·00162	+ 9·0	+ 11·8	+ 11·8	+ 9·0
0·05	0·0025	0·00450	+ 15·0	+ 19·7	+ 19·6	+ 14·8
0·07	0·0049	0·00883	+ 20·8	+ 26·1	+ 26·1	+ 18·0
0·09	0·0081	0·0146	+ 26·0	+ 31·4	+ 30·8	+ 19·3
0·11	0·0121	0·0218	+ 31·3	+ 36·1	+ 34·1	+ 18·7
0·13	0·0169	0·0304	+ 35·3	+ 39·7	+ 36·2	+ 17·0
0·15	0·0225	0·0405	+ 38·0	+ 42·6	+ 37·5	+ 13·7
0·17	0·0289	0·0522	+ 39·0	+ 45·2	+ 38·1	+ 8·5
0·19	0·0361	0·0652	+ 39·5	+ 47·1	+ 37·7	+ 1·8
0·21	0·0441	0·0797	+ 38·7	+ 48·1	+ 36·6	− 6·2
0·23	0·0529	0·0957	+ 37·3	+ 48·1	+ 35·2	− 15·1
0·25	0·0625	0·113	+ 35·1	+ 47·4	+ 33·3	− 25·7
0·27	0·0729	0·132	+ 32·9	+ 46·3	+ 31·2	− 36·1
0·29	0·0841	0·153	+ 30·3	+ 44·9	+ 28·9	− 46·4
0·31	0·0961	0·169	+ 27·7	+ 43·0	+ 26·3	− 56·7

Tabelle 6.

Differentiale Verdünnungswärmen (interpoliert) bei 25·0° C.

Konzentration in n_2 Mol/100 H_2O			Φ_m in cal/Mol H_2O			
$\sqrt{m}$	$m_{\text{Mol/Liter}}$	n_2	$NaNO_3$	$NaClO_3$	$NaBrO_3$	$NaJO_3$
0·01	0·0001	0·000180	$+0{\cdot}0_5266$	$+0{\cdot}0_5356$	$+0{\cdot}0_5351$	$+0{\cdot}0_5275$
0·03	0·0009	0·00162	$+0{\cdot}0_4717$	$+0{\cdot}0_4960$	$+0{\cdot}0_4948$	$+0{\cdot}0_4741$
0·05	0·0025	0·00450	+ 0·000333	+ 0·000412	+ 0·000406	+ 0·000253
0·07	0·0049	0·00883	+ 0·000891	+ 0·000876	+ 0·000842	+ 0·000359
0·09	0·0081	0·0146	+ 0·00177	+ 0·00171	+ 0·00135	$+0{\cdot}0_4985$
0·11	0·0121	0·0218	+ 0·00270	+ 0·00252	+ 0·00156	− 0·000720
0·13	0·0169	0·0304	+ 0·00346	+ 0·00306	+ 0·00158	− 0·00237
0·15	0·0225	0·0405	+ 0·00304	+ 0·00425	+ 0·00152	− 0·00637
0·17	0·0289	0·0522	+ 0·00177	+ 0·00488	+ 0·000222	− 0·0133
0·19	0·0361	0·0652	− 0·00124	+ 0·00463	− 0·00247	− 0·0226
0·21	0·0441	0·0797	− 0·00502	+ 0·00251	− 0·00544	− 0·0351
0·23	0·0529	0·0957	− 0·00990	− 0·00275	− 0·00990	− 0·0539
0·25	0·0625	0·113	− 0·0148	− 0·00566	− 0·0134	− 0·0721
0·27	0·0729	0·132	− 0·0223	− 0·0107	− 0·0187	− 0·0927
0·29	0·0841	0·153	− 0·0288	− 0·0177	− 0·0254	− 0·1171
0·31	0·0961	0·169	− 0·0327	− 0·0275	− 0·0314	− 0·1412

allen interpolierten V_m-Werten eines jeden Salzes enthaltene gleiche additive Unsicherheit dürfte kaum $\pm$ 0·5 cal übersteigen. Die Einzelwerte liegen so gut auf den Kurven, als es die in der letzten Spalte der Tabellen 1 bis 4 angegebenen Unsicherheiten der Mittelwerte erwarten

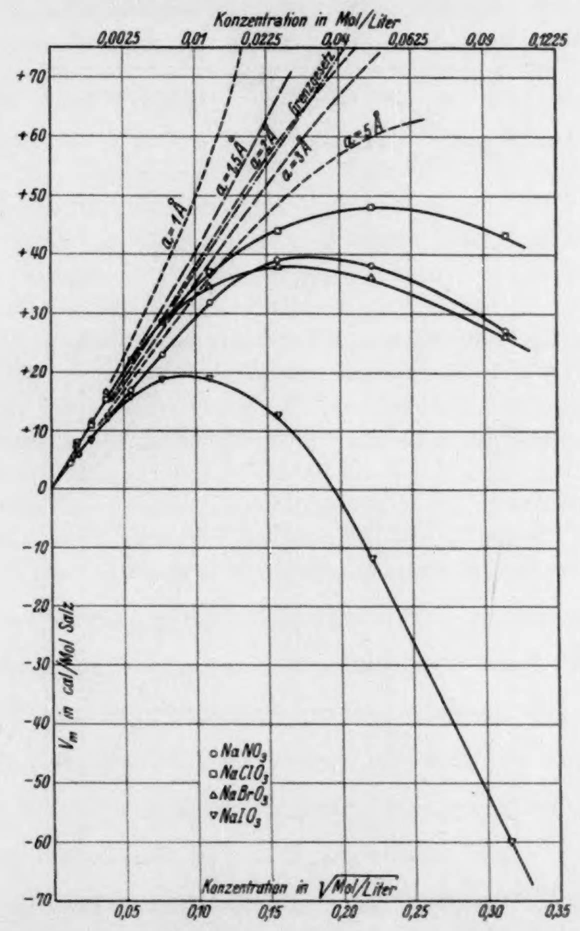


Fig. 2. Gemessene und theoretische integrale Verdünnungswärmen V_m bei 25·0° C.

lassen. Wir glauben, dass die aus diesen Kurven für runde Konzentrationen entnommenen und in Tabelle 5 zusammengestellten interpolierten V_m-Werte, vielleicht abgesehen von dem Gebiet äusserster Verdünnung ($\sqrt{m} < 0{\cdot}04$) und den kleinen V_m-Werten des $NaJO_3$ beim Schnittpunkt mit der Abszissenachse, eine Genauigkeit von $\pm$ 2%

aufweisen. Aus diesen V_m-Werten wurden die differentialen Verdünnungswärmen Φ_m berechnet, wobei die Dichte der verdünnten Lösungen, wie analoge Literaturdaten rechtfertigen, gleich Eins gesetzt wurde.

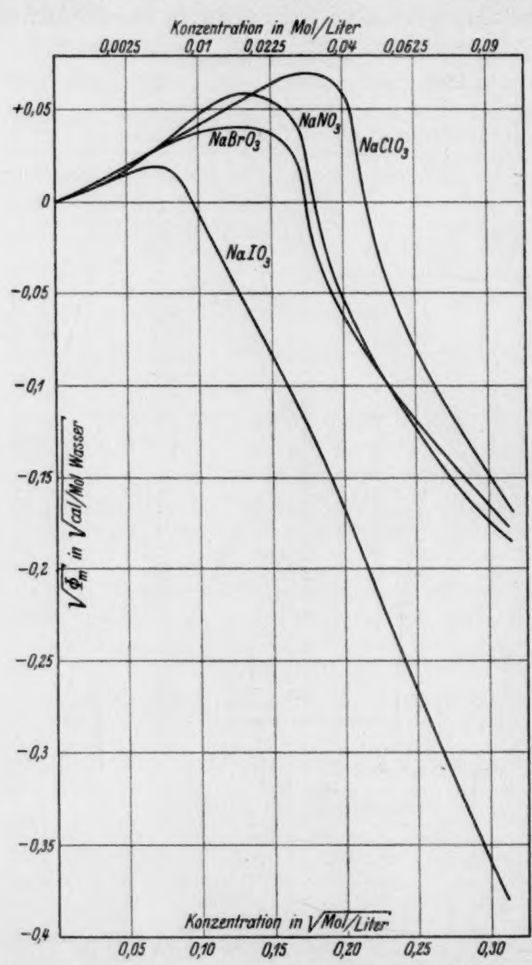


Fig. 3. Gemessene, interpolierte differentiale Verdünnungswärmen Φ_m bei 25·0° C.

Für das $NaNO_3$ liegen zwar bereits einige Messungen der Verdünnungswärmen von S. M. Naudé[1]) vor, die jedoch wegen der verschiedenen Temperatur nicht zu einem genaueren Vergleich herangezoegn worden sind.

[1]) S. M. Naudé, Z. physikal. Ch. 135, 209. 1928.

III. Diskussion der Resultate.

1. Wie ein Überblick über die interpolierten Resultate lehrt, bestehen zwischen den vier Salzen unterhalb der Konzentrationen $m = 0{\cdot}0025$ mol., wo alle vier ziemlich genau Proportionalität mit $\sqrt{m}$ aufweisen, paarweise deutliche Neigungsunterschiede. $NaClO_3$ und $NaBrO_3$ zeigen $V_m = 393 \sqrt{m}$, $NaNO_3$ und $NaJO_3$ zeigen $V_m = 297 \sqrt{m}$. Unabhängig von der genauen Kenntnis von $\frac{dD}{dT}$ finden wir also die nach den übereinstimmenden Aktivitätskoeffizienten erwartete Gleichheit der Verdünnungswärmen bezüglich $NaBrO_3$ und $NaClO_3$ bestätigt. $NaJO_3$ dagegen zeigt eine geringere Neigung, was man der Theorie entsprechend durch die Annahme eines grösseren Durchmessers erklären könnte, im Gegensatz zu den Aussagen von LEWIS und RANDALL über die Gleichheit der Aktivitätskoeffizienten. Andererseits ist die Neigung beim $NaNO_3$ gegenüber der von $NaClO_3$ und $NaBrO_3$, in Übereinstimmung mit dem grösseren Aktivitätskoeffizienten des Nitrations, kleiner und übrigens von gleicher Grösse wie die des Jodats. Vielleicht hängt diese stärkere Analogie des Nitrations mit dem Jodation zusammen mit der vom Chlorat zum Jodat steigenden chemischen Stabilität.

2. Um die Resultate mit den theoretischen Werten zu vergleichen und daraus unter Umständen Schlüsse auf den absoluten Wert von a ziehen zu können, bedarf es zunächst einiger Worte über den in die theoretische Formel eingehenden Zahlenwert für $\frac{dD}{dT}$. Wie schon früher (Nr. 13) dargelegt, kommen dafür für 25° C nach P. DRUDE[1]) $\frac{dD}{dT} = -0{\cdot}360$, nach L. KOCKEL[2]) $-0{\cdot}384$, nach der Interpolationsformel von DRUDE $-0{\cdot}337$ in Frage. Am wahrscheinlichsten wurde bisher der letztere angesehen. Nun sind vor kurzem für D und $\frac{dD}{dT}$ von A. C. CUTHBERTSON und O. MAASS[3]) neue Werte veröffentlicht worden, und zwar erhält man nach diesen Autoren $\frac{dD}{dT} = -0{\cdot}259$ bei $t = 25°$ C. Bildet man damit den für V_m massgebenden Faktor $\left(1 + \frac{T\,dT}{D\,dT}\right)$, so erhält man $0{\cdot}02$[4]) ≈ 0. Das würde also bedeuten, dass

---

[1]) P. DRUDE, Wied. Ann. **59**, 48. 1896. [2]) L. KOCKEL, Ann. Physik **77**, 430. 1926. [3]) A. C. CUTHBERTSON und O. MAASS, J. Am. chem. Soc. **52**, 483. 1930. [4]) statt $-0{\cdot}27$ bei $\frac{dD}{dT} = -0{\cdot}337$.

die theoretischen V_m-Werte bei 25° C für alle Salze fast verschwinden. Wenn auch die Theorie in bezug auf die Berechnung der potentiellen Energie eines Ionensystems und damit in bezug auf den vor der Klammer $\left(1 + \frac{T\,dT}{D\,dT}\right)$ stehenden Ausdruck noch manche nicht zweifelsfreien Annahmen enthält (vgl. Nr. 18), so lässt sich doch heute mit ausreichender Sicherheit sagen, dass die gemessenen positiven Beträge der Verdünnungswärmen in grosser Verdünnung mit dem theoretischen Resultat $V_m \approx 0$ vollkommen unvereinbar sind. Man darf daher wohl annehmen, dass die Ursache hierfür darin liegt, dass der von CUTHBERTSON und MAASS für 25° angegebene Zahlenwert für $\frac{dD}{dT}$ aus irgendeinem hier nicht näher zu ersehenden Grunde ungenau ist. Im folgenden möge daher, wie schon bisher, der DRUDEsche Interpolationswert als der wahrscheinlichste angesehen und verwendet werden, um so mehr, als er jetzt etwa den Mittelwert sämtlicher drei gemessenen Werte darstellt.

Zum Vergleich mit der Theorie mögen die nach der Formel

$$V_m = 1131 \cdot \frac{z^2}{10^8 a} \cdot \frac{1}{1+x} - 56{\cdot}32 \cdot \left(\frac{z^2}{10^8 a}\right)^3 \cdot 10^3 X_3(x)$$
$$- 28{\cdot}04 \cdot \left(\frac{z^2}{10^8 a}\right)^5 \cdot 10^5 X_5(x) \text{ cal/Mol Salz}$$

(vgl. Nr. 18) berechneten theoretischen Verdünnungswärmen zusammen mit den gefundenen Werten in Fig. 2 eingetragen werden. Hiernach scheinen sich die V_m-Werte des $NaClO_3$ und $NaBrO_3$ am besten durch einen Wert $a = 1{\cdot}5$ Å, und für $NaNO_3$ und $NaJO_3$ durch $a \approx 5$ Å darstellen zu lassen. Unter Berücksichtigung der z. B. von V. M. GOLDSCHMIDT[1]) auf anderen Wegen gewonnenen Ionenradien sind die obigen Werte der Grössenordnung nach verständlich. Dieser hier verschwindende Unterschied zwischen dem Chlorat und Bromat und die grössere Differenz zwischen dem Bromat und Jodat ist ein weiterer Fall der von H. G. GRIMM[2]) in zahlreichen anderen Eigenschaften gefundenen Abstufung der Halogenverbindungen.

Es liegt nahe, zum Vergleich den Wert $a = 1{\cdot}25$ Å heranzuziehen, den GRONWALL, LA MER und SANDVED[3]) für das $NaJO_3$ aus den Aktivi-

---

[1]) V. M. GOLDSCHMIDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1263. 1927. [2]) H. G. GRIMM, Handbuch der Physik, Bd. XXII, S. 510. [3]) T. H. GRONWALL, V. K. LA MER und K. SANDVED, Physikal. Z. **28**, 358. 1928.

tätskoeffizienten entnommen haben. Dieser letztere Weg sollte eigentlich eine sicherere Aussage über a gestatten, da in der theoretischen Formel für den Aktivitätskoeffizienten D, aber nicht $\frac{dD}{dT}$ vorkommt. Die Gegenüberstellung zeigt, dass das aus Verdünnungswärmen geschätzte $a = 5$ Å grösser ist als das andere $a = 1{\cdot}25$ Å.

3. Man kann sogar diese Beziehungen umgekehrt verwenden, um den unsicheren Wert für $\frac{dD}{dT}$ aus unseren Messungen abzuschätzen. Nach der Theorie muss natürlich für ein Salz dieselbe individuelle Grösse a sowohl für die Grösse seines Aktivitätskoeffizienten als auch für seine Verdünnungswärme massgebend sein. Danach könnte man z. B. für $NaJO_3$ das aus f_a gewonnene a in die theoretische Formel für V_m einsetzen und feststellen, mit welchem Wert von $\frac{dD}{dT}$ die gemessenen Verdünnungswärmen am besten wiedergegeben werden können. Auf diesem Wege würde man indirekt zu einem Wert für $\frac{dD}{dT} = -0{\cdot}32$ gelangen, was unsere obige Aussage über die verschiedene Wahrscheinlichkeit der experimentellen Werte von $\frac{dD}{dT}$ stützen dürfte. Eine sicherere Aussage über $\frac{dD}{dT}$ lässt sich auf diesem Weg natürlich erst dann treffen, wenn hierbei einwandfreie Messungen der Aktivitätskoeffizienten und Verdünnungswärmen für mehrere Salze zugrunde gelegt werden können.

4. Der Verlauf der gemessenen Werte bei höheren Konzentrationen lässt sich nicht durch blosse interionische, theoretisch berechenbare Effekte deuten (Nr. 16, 18). Eine Erklärungsmöglichkeit[1]) besteht in der Annahme, dass in den gemessenen Verdünnungswärmen auch steigende Einflüsse undissoziierter Anteile sich bemerkbar machen. Eine einfache Überlegung ergibt hierfür die Konzentrationsabhängigkeit des Anteils $V_{\text{undiss}} = Q(1-\alpha) = KQm f_{\text{An}} f_{\text{Kat}}$, wenn f_{An}, f_{Kat} die Aktivitätskoeffizienten der Ionen, $\alpha \approx 1$ den wahren Dissoziationsgrad und Q die molare Dissoziationswärme darstellen. Eine Prüfung dieser Beziehung setzt voraus, dass man V_{undiss} durch Abzug des interionischen Anteils V_{int} vom gemessenen V_m absondern kann. Zum Umgehen dieses ziemlich hypothetischen Weges kann man aber auch versuchen, für einige Salzpaare infolge ihrer paarweise gleichen

[1]) Literatur hierüber in Nr. 14, S. 769.

Neigung in grosser Verdünnung den interionischen Anteil auch in höheren Konzentrationen als gleich gross anzunehmen. Dann muss die Differenz der gemessenen V_m-Werte zugleich die Differenz der beiden V_{undiss}-Werte darstellen und diese muss proportional $m f_{\text{An}} \cdot f_{\text{Kat}}$ sein. Unter Benutzung der bei LEWIS und RANDALL angegebenen f-Werte[1]) erhält man die in der Tabelle 7 angegebenen theoretischen

Tabelle 7. Vergleichsdaten. $\Delta V_m = V_{m\,\text{Salz 1}} - V_{m\,\text{Salz 2}}$.

m Mol/Liter	ΔV_m cal	$m f_{\text{An}} f_{\text{Kat}}$	$\frac{\Delta V_m}{m f_{\text{An}} f_{\text{Kat}}}$
	$NaClO_3 - NaBrO_3$.		
0·0081	0·6	0·00662	91
0·0225	5·1	0·0158	323
0·0625	14·1	0·0368	383
0·0961	16·7	0·0455	367
	$NaNO_3 - NaJO_3$.		
0·0081	5·8	0·00706	820
0·0225	26·7	0·0174	1530
0·0625	65·4	0·0389	1680
0·0961	84·4	0·0517	1550
	$CsCl - NaNO_3$.		
0·0081	2·0	0·00706	284
0·0225	2·0	0·0174	115
0·0625	13·0	0·0389	334
0·0961	19·3	0·0517	362
	$KF - NaClO_3$.		
0·0081	1·6	0·00662	242
0·0225	16·5	0·0158	1040
0·0625	43·1	0·0368	1230
0·0961	62·0	0·0455	1360
	$KCl - NaNO_3$.		
0·0081	4·1	0·00662	620
0·0225	7·4	0·0158	468
0·0625	22·6	0·0368	614
0·0961	32·0	0·0455	703

Differenzen, denen die wie oben gewonnenen experimentellen Differenzen $V_{m\,\text{Salz 1}} - V_{m\,\text{Salz 2}}$ proportional sein, also einen konstanten Quotienten geben sollten. Die in der letzten Spalte erhaltenen Quotienten zeigen nun zwar keine gute Übereinstimmung. Immerhin sind, von

[1]) G. N. LEWIS und M. RANDALL (Übersetzung von O. REDLICH), Thermodynamik, S. 329.

jeweils einer herausfallenden Konzentration abgesehen, die Abweichungen nicht so gross und vor allen Dingen nicht ausgesprochen systematisch, so dass vielleicht auch in dieser quantitativen Näherungskontrolle ein gewisser Hinweis dafür liegt, dass die heutigen Vorstellungen über die Natur der starken Elektrolyte das Vorhandensein von Resten undissoziierter Anteile mit Recht nicht ganz in Abrede stellen[1]).

Die Arbeit wurde seitens der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Physik durch Überlassung von Apparaten unterstützt.

---

[1]) Anmerkung nach der Korrektur. Nach Beendigung der vorstehenden Arbeit sind uns zwei vor kurzem erschienene Arbeiten über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Wassers bekannt geworden; F. H. DRAKE, G. W. PIERCE und M. T. DOW, Physic. Rev. **35**, 613. 1930 und J. WYMAN jr., daselbst S. 623. In diesen wurden nach verschiedenen Methoden mit guter Übereinstimmung die beiden Interpolationsformeln aufgestellt·

$$D = 78{\cdot}57\,\left(1 - 0{\cdot}00461\,(t-25) + 0{\cdot}0000155\,(t-25)^2 \ldots\right) \text{ bzw.}$$
$$D = 78{\cdot}54\,\left(1 - 0{\cdot}00460\,(t-25) + 0{\cdot}0000088\,(t-25)^2\right).$$

Hiernach erhält man für $\frac{dD}{dT}$ bei 25° beidemal $-0{\cdot}36$, womit die obige Aussage über den von CUTHBERTSON und MAASS entnommenen Wert bestätigt ist. Gegenüber dem nach der DRUDEschen Interpolationsformel berechneten Wert $-0{\cdot}337$ ergibt sich eine gewisse Diskrepanz, die vielleicht innerhalb der von ihm erreichten Genauigkeitsgrenzen liegt. Durch gradlinige graphische Interpolation der DRUDEschen Werte war schon früher (Nr. 13, S. 566 und Nr. 12, S. 69) ebenfalls $-0{\cdot}36$ erhalten worden.

München, Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-chem. Abt.
März 1930.

Die Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks durch Legierung mit Cadmium.

Von

M. Straumanis.

(Nach Versuchen von M. Drujans.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 3. 30.)

Die Hemmung der Lösungsgeschwindigkeit verschiedener Legierungen von Zink mit edleren Metallen durch beilegiertes Cadmium in 2 norm. H_2SO_4 wird näher untersucht und eine Erklärung der Erscheinung gegeben.

Es konnte gelegentlich beobachtet werden, dass sich die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks „Kahlbaum“ in Säuren stark vermindert, wenn man es mit etwas Cadmium legiert. In vorliegender Arbeit soll deshalb untersucht werden, wie stark die Hemmung der Auflösung durch Cadmium ist, und worauf sie beruht.

Da das Zink „Kahlbaum“ mehrere Metalle als Beimengungen enthält, so würde man vielleicht zu keinen deutlichen Ergebnissen gelangen, wenn man dieses Metall mit Cadmium legieren und die Legierung auf ihre Auflösungsgeschwindigkeit untersuchen würde. Es wurde deshalb eine Reihe von Legierungen aus reinstem sublimiertem Zink mit edleren Metallen dargestellt, und ihre Auflösungsgeschwindigkeiten mit solchen verglichen, die aus denselben Metallen unter Zusatz von Cadmium dargestellt waren.

Darstellung und Auflösung der Legierungen.

Es wurden für alle Legierungen nur die mittleren Fraktionen des durch Sublimation gereinigten Zinks verwandt[1]). Um das Abbrennen des Zinks während der Darstellung der Legierung zu vermeiden, wurden die gewogenen Bestandteile in der Gesamtmenge von 10 bis 20 g in ein Glasrohr von der lichten Weite von 1·1 cm gebracht, dieses bis auf 2 bis 4 mm Druck evakuiert und abgeschmolzen. Das Rohr mit dem Inhalt wurde dann an einen Draht gehängt und in einen Widerstandsofen von 500° C gebracht. Waren die Metalle geschmolzen, so zog man das Rohr aus dem Ofen, umgab es mit einem Asbestmantel und schüttelte kräftig so lange, bis der Inhalt erstarrte. Es wurde

[1]) M. Straumanis, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 162. 1930.

dann von neuem in den Ofen hineingelassen usw. Diese Operation wurde drei- bis fünfmal wiederholt, so dass man sicher sein konnte, eine homogene Legierung zu haben. Zuletzt wurde der Inhalt nochmals geschmolzen, und im Ofen langsam im Laufe 1 Stunde von 500° auf 330° C abgekühlt; weiter wurde schneller gekühlt. Aus dem Metallstab wurden dann senkrecht zur Stabachse 2 bis 4 mm dicke Platten geschnitten deren eine, für die Auflösung bestimmte Seite noch mit einem Stahlmesser blank gedreht wurde. Die Durchführung der Auflösungsversuche erfolgte ebenso wie früher[1]).

Die Auflösungsversuche.

Die Auflösungsgeschwindigkeit der Platten aus sublimiertem Zink erwies sich in 2 norm. Schwefelsäure auch nach längerer Zeit als äusserst gering. Diese geringe Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Legierung mit 0·2 Gewichtsproz. Cadmium vollständig paralysiert, nur zu Anfang der Reaktion beobachtet man eine geringe Auflösung (siehe Tabelle 1). Die mittlere Auflösungsgeschwindigkeit ist in den Tabellen in Kubikmillimeter pro Minute und Quadratzentimeter der sich lösenden Fläche angegeben $\left(\frac{\Delta v}{\Delta t}\cdot 10^3\right)$; t ist die Zeit seit Reaktionsanfang in Minuten, v_0 die während dieser Zeit entwickelte Wasserstoffmenge in Kubikzentimeter (reduziert auf 760 mm und 0°).

Tabelle 1. Auflösungsgeschwindigkeit von sublimiertem Zink und der Legierung *Zn* mit 0·2 Gewichtsproz. *Cd* in 2 norm. H_2SO_4 bei 25° C. Rührgeschwindigkeit 130 Umdr./Min. Volumen der Säure 200 cm³. Oberfläche der Platten 0·78 cm².

Zn.					*Zn* + 0·2% *Cd.*				
Versuch 1a.			Versuch 1b.		Versuch 2a.			Versuch 2b.	
t	v_0	$\frac{\Delta v}{\Delta t}\cdot 10^3$	v_0	$\frac{\Delta v}{\Delta t}\cdot 10^3$	t	v_0	$\frac{\Delta v}{\Delta t}\cdot 10^3$	v_0	$\frac{\Delta v}{\Delta t}\cdot 10^3$
90	0·9	13	1·1	15	20	0·5	34	0·5	34
180	1·3	5	1·2	1	240	0·5	0	0·5	0
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4410	61·4	41	—	—	1080	0·5	0	0·5	0

Ganz andere Geschwindigkeiten erhält man aber, wenn man dem Zink geringe Mengen edlerer Metalle, wie *Pt, Ni, Au* usw. zufügt. Die mit diesen Legierungen erreichten maximalen Lösungsgeschwindig-

[1]) M. Centnerszwer und M. Straumanis, Z. physikal. Ch. **118**, 497. 1928. Acta Univ. Latviensis **15**, 363. 1926.

keiten sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Es stellt dort t die Länge der Induktionsperiode in Minuten und K den Mittelwert der Geschwindigkeitskonstanten[1]) während des Versuchs dar. Um den Grad der Reproduzierbarkeit solcher Versuche zu zeigen, sind in der Tabelle immer zwei Parallelversuche angeführt.

Tabelle 2. Auflösungsgeschwindigkeit verschiedener Zinklegierungen in 2 norm. H_2SO_4 bei 25° C. Rührgeschwindigkeit 130 Umdr./Min. Volumen der Säure 200 cm³. Zusammensetzung der Legierung in Gewichtsprozent.

Legierung	t	v_0	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K_{Mw}
Zn + 0·01% Pt	40	177	11770	5560
Zn + 0·01% Pt	40	165	11300	5620
Zn + 0·01% Pt + 0·2% Cd	160	116	1630	800
Zn + 0·01% Pt + 0·2% Cd	160	200	2860	1240
Zn + 0·05% Ni	25	193	11260	5180
Zn + 0·05% Ni	20	158	10830	5530
Zn + 0·05% Ni + 0·2% Cd	30	126	7680	3580
Zn + 0·05% Ni + 0·2% Cd	30	127	8160	3850
Zn + 0·1% Fe	80	180	4160	1980
Zn + 0·1% Fe	60	127	4076	2069
Zn + 0·1% Fe + 0·4% Cd	340	234	1264	621
Zn + 0·1% Fe + 0·4% Cd	80	74	2620	1160
Zn + 0·01% Au	220	390	5400	—
Zn + 0·01% Au	210	327	6100	—
Zn + 0·01% Au + 0·2% Cd	360	1·3	9	—
Zn + 0·01% Au + 0·2% Cd	360	6·9	17	—
Zn + 0·1% Cu	190	270	3600	1680
Zn + 0·1% Cu	200	296	3670	1380
Zn + 0·1% Cu + 0·2% Cd	240	2·2	4	—
Zn + 0·1% Cu + 0·2% Cd	240	1·3	2	—
Zn + 0·2% Ag	150	4·7	20	—
Zn + 0·2% Ag	120	6·4	100	—
Zn + 0·2% Ag + 0·2% Cd	180	0·5	0	—

Diese Tabelle eignet sich wohl nicht gut zum Vergleich der einzelnen Legierungen, weil ungleiche Mengen edlerer Metalle hinzugesetzt worden sind, sie zeigt aber deutlich den Einfluss des Cadmiumzusatzes auf die Lösungsgeschwindigkeit. So wird die Geschwindigkeit der Auflösung der Legierung $Zn + Pt$ durch den 0·2 gewichtsproz. Cd-Zusatz

[1]) Über die Berechnung der Konstanten siehe Z. physikal. Ch. **118**, 418. 1925.

um das 4 bis 7fache vermindert; auch ist die Wirkung des *Cd* im Falle der Legierungen *Zn* + *Ni* und *Zn* + *Fe* deutlich zu sehen. Viel stärker ist aber der Einfluss für die Legierungen *Zn* + *Au* und *Zn* + *Cu*: Die Lösungsgeschwindigkeit der genannten Legierungen wird durch den *Cd*-Zusatz fast vollständig paralysiert.

Um die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit einer Legierung von der Menge des Cadmiumzusatzes zu erfahren, wurde die Auflösungsgeschwindigkeit von fünf Legierungen (*Zn* + 0,01 % *Au* mit 0·01, 0·05, 0·1, 0·2 und 0·4 % *Cd*) untersucht. Die Resultate dieser

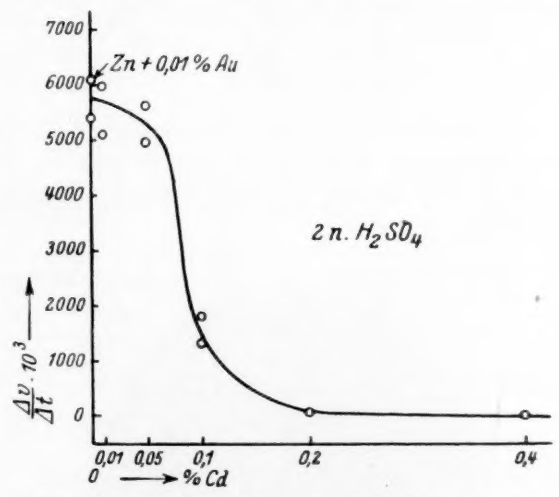


Fig. 1. Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit der Legierungen *Zn*—0·01 % *Au*—*Cd* vom *Cd*-Gehalt.

Versuche sind in Fig. 1 graphisch dargestellt. Die Zeichnung zeigt, dass die schützende Wirkung des Cadmiums mit 0·05 Gewichtsproz. beginnt, beim Überschreiten von 0·2 % sich aber nicht mehr wesentlich vergrössert. In der Tabelle 3 ist ein Versuch angeführt, der die Widerstandsfähigkeit der Legierung *Zn* + 0·01 % *Au* + 0·4 % *Cd* gegen Säure im Laufe von 73 Stunden zeigt.

Derartige, gegen die Auflösung durch *Cd* geschützte Legierungen, haben ein charakteristisches Aussehen, denn sie werden nur stellenweise angegriffen. Die zu den Versuchen der Tabelle 3 verwandte Platte, hatte nach dem Versuche folgendes Aussehen (siehe Fig. 2).

Es ist natürlich interessant zu erfahren, ob auch andere Metalle sich ähnlich wie Cadmium verhalten. Zu diesem Zwecke wurden

Tabelle 3. Auflösungsgeschwindigkeit der Legierung Zn—0·01% Au—0·4% Cd in 2 norm. H_2SO_4 bei 25° C.

t	v_0	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$
120	0·9	9
240	2·1	12
1020	8·3	9
1260	15·0	18
1500	18·7	18
1620	20·4	17
2820	29·4	15
3930	36·1	7
4050	37·6	15
4290	40·4	14
4410	41·5	11

Legierungen von Zn + 0·01% Au mit Al oder Mg, Pb, Tl oder Hg hergestellt. Die schützende Wirkung dieser Metalle ist aus der Tabelle 4 zu ersehen. Die Bezeichnungen und Versuchsbedingungen sind dieselben wie in der Tabelle 2.



Fig. 2. Zn – 0·01% Au – 0·4% Cd-Platte nach 73stündiger Auflösung in 2 norm. H_2SO_4, 5×.

Eine gewisse schützende Wirkung kommt also auch den Metallen Aluminium und Magnesium zu, am stärksten vermindern aber die Metalle Cadmium und Quecksilber die Auflösung. Auch Thallium wirkt recht stark, wobei 0·2% vollständig genügen, denn die Versuche zeigten, dass bei weiterem Zusatz (bis 0·4%), die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks nicht mehr stärker gehemmt wird.

Tabelle 4. **Auflösungsgeschwindigkeit verschiedener Zinklegierungen in 2 norm. H_2SO_4 bei 25° C.**

Legierung	t	v_0	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K_{Mw}
$Zn + 0.01\% Au$	220	390	5400	—
$Zn + 0.01\% Au$	210	327	6100	—
$Zn + 0.01\% Au + 0.1\% Al$ . .	240	206	3530	1660
$Zn + 0.01\% Au + 0.1\% Al$ . .	220	253	4490	2356
$Zn + 0.01\% Au + 0.1\% Mg$.	200	143	1360	671
$Zn + 0.01\% Au + 0.1\% Mg$.	200	132	1471	701
$Zn + 0.01\% Au + 0.2\% Pb$ . .	200	54	490	—
$Zn + 0.01\% Au + 0.2\% Pb$ . .	160	40	497	200
$Zn + 0.01\% Au + 0.1\% Tl$ . .	420	50	194	71
$Zn + 0.01\% Au + 0.1\% Tl$ . .	420	50	212	89
$Zn + 0.01\% Au + 0.2\% Tl$ . .	180	12.3	174	82
$Zn + 0.01\% Au + 0.2\% Tl$ . .	180	13.9	190	85
$Zn + 0.01\% Au + 0.2\% Cd$ . .	360	1.3	9	—
$Zn + 0.01\% Au + 0.2\% Cd$ . .	360	6.9	17	—
$Zn + 0.01\% Au + 0.1\% Hg$ . .	1380	0.5	0	—
$Zn + 0.01\% Au + 0.1\% Hg$ . .	1380	0.4	0	—

Es soll jetzt den Ursachen dieser Hemmung, insbesondere der durch Cadmium, nachgegangen werden.

Die Methode der Einkristalle und ihre Anwendung.

Bei der Betrachtung der Fig. 2 fällt es auf, dass vielfach die schwarzen, tiefgeätzten Stellen parallel zueinander liegen. Diese Stellen gehören offenbar einem einzigen Kristalliten an. Wäre es möglich das Wachstum solcher Kristallite, die Prozesse die während der Abkühlung der Legierung stattfinden zu erforschen, so würde zugleich auch gewissermassen die hemmende Wirkung des Cadmiums bei der späteren Auflösung der Legierung, aufgeklärt sein. Dieses lässt sich am besten durch Untersuchung von Einkristallen erreichen, die aus einer Schmelze der für die Versuche gebrauchten Zusammensetzung gezüchtet worden sind. Legt man dann durch solche Kristalle Schnitte in verschiedenen Richtungen und ätzt die polierten Schnittflächen, so wird die ganze Fläche meistens nicht gleichmässig angegriffen[1]),

[1]) Wird sie gleichmässig angegriffen, so kann man ziemlich sicher auf Mischkristallbildung schliessen.

sondern sie nimmt ein gestreiftes oder facettenartiges Aussehen an. Dieses Aussehen wird durch Ausscheidungen nichtisomorpher Beimengungen während des Wachstums des Kristalls bedingt. Aus dem Ätzbild kann man deshalb nicht nur Vorstellungen über die Lage der Ausscheidungen im Kristall gewinnen, sondern auch über deren Zusammensetzung und Bildungsmöglichkeit während der Abkühlung. Diese an Einkristallen gewonnene Anschauung lässt sich unmittelbar auch auf Kristallkonglomerate übertragen, wenn deren Bildung nicht bei zu rascher Abkühlung erfolgt ist.

Es soll zunächst der Fall des Wachstums eines Kristalls aus einer Schmelze betrachtet werden, die nur aus Zink und wenig Cadmium besteht. Bekanntlich mischen sich diese Metalle im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen, entmischen sich aber fast vollständig während der Erstarrung. Durch die mikroskopische Untersuchung von Kristallkonglomeraten konnte man das Eutektikum (auf der zinkreichen Seite) zwischen den primär ausgeschiedenen Zinkkristallen nur bis zu 1% Cadmium nachweisen. Man nahm deshalb an, dass unterhalb 1% Cadmium, *Zn* und *Cd* auch im festen Zustande mischbar sind. Werden jetzt aber aus einer Schmelze der erwähnten Zusammensetzung (mit 1% *Cd*) Einkristalle durch langsame Erstarrung gezüchtet, so sind auf der polierten und geätzten, durch den Kristall senkrecht zur Basisfläche gelegten Schliffläche Cadmiumschichten auch dann noch deutlich zu erkennen, wenn die Zinklegierung weniger als 0·2% Cadmium enthält[1]). Die Bildung der cadmiumreichen Schichten, die parallel der Basisfläche laufen, kann man sich an Hand der Fig. 3 folgendermassen schematisch vorstellen. Hat sich die Schmelze genügend abgekühlt, wobei die Abkühlung von unten nach oben erfolgt, so scheiden sich aus ihr primär Zinkkriställchen *a* so aus, dass sich die Basisfläche parallel dem Wärmefluss einstellt. Das weitere Wachstum der gleich orientierten Kriställchen erfolgt dann wahrscheinlich in Richtung der Prismenfläche I. Stellung. Infolge der Ausscheidung des Zinks bildet sich zwischen den Kristallen *a* eine mit Cadmium reichere Schmelze *b*, aus der das Zink bei immer niedrigeren Temperaturen kristallisiert, als die vorauseilenden Teile *a* der Kristalle, die in einer cadmiumärmeren Schmelze wachsen. Ist beim weiteren Abkühlen die

[1]) M. Straumanis, Z. anorg. Ch. **180**, 1. 1929. Die Fig. 1 vorliegender Arbeit zeigt aber deutlich, dass Mischkristallbildung auch unterhalb 0·1% *Cd* noch nicht erfolgt, im Gegensatz zu der Arbeit von G. Grube und A. Burckhardt, Z. Metallk. **21**, 231. 1929.

eutektische Zusammensetzung erreicht, so erstarren auch die nunmehr cadmiumreichen und enggewordenen Zwischenschichten *c*. Erfolgt das Wachstum des Kristalls genügend langsam, so ist Zeit genug für die fast vollständige Entmischung des Eutektikums vorhanden und beide Metalle kristallisieren nebeneinander.

Es fragt sich nun was geschieht, wenn während des geschilderten Abkühlungsprozesses in der Schmelze noch ein drittes edleres Metall vorhanden ist? Aus Ätzversuchen an polierten Schnittflächen, die senkrecht zur Basisfläche durch die Einkristalle, bestehend aus: *Zn—Cd—Pt*, *Zn—Cd—Ni* und *Zn—Cd—Au* (Zusammensetzung siehe

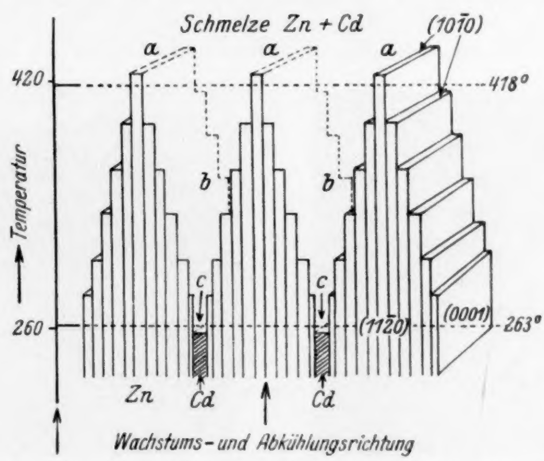


Fig. 3. Wachstum eines Einkristalls aus einer Zinkschmelze mit wenig Cadmium.

S. 114) gelegt wurden, konnte gefolgert werden, dass sich das edlere Metall zum kleinsten Teil zusammen mit dem Zinkkristall, zum grössten Teil sich aber zusammen mit dem Cadmium in Schichten parallel der Basisfläche abscheidet. Der gleiche Wachstums- und Abscheidungsprozess findet aber auch statt, wenn sich während der Abkühlung kein Einkristall, sondern ein Kristallkonglomerat, bestehend aus grösseren oder kleineren Kristallen, gebildet hat. Auf der Abbildung (siehe Fig. 4) sind deutlich die Umrisse einzelner kleinerer Kristallite zu unterscheiden, innerhalb derer parallele, tiefer geätzte Streifen zu sehen sind.

Fig. 5 zeigt eine *Zn—Ni—Cd*-Legierung mit grösseren Kristalliten. Jeder Kristallit ist durch parallele Streifung gekennzeichnet. Es ist demnach ganz einerlei, ob sich bei der Abkühlung kleinere oder grössere

Kristalle, oder ein einziger Kristall bildet: Die Beimengungen verteilen sich in den Kristallen in derselben Weise.

Der Zusammenhang zwischen der, die Auflösung der Zinklegierung hemmenden Wirkung des Cadmiums, und der Ausscheidung desselben in den Zinkkristalliten ist nun folgender: Da die Auflösung des Zinks in Säuren nur durch die Wirkung der edleren Beimengungen (Lokalströme) bedingt wird, so ist dessen Auflösungsgeschwindigkeit durch die Beziehung gegeben:

$$\frac{\Delta v}{\Delta t} = K \cdot n \cdot \frac{\varepsilon' - \eta}{r},$$

wo ε' das Auflösungspotential, η die Überspannung des edleren Metalls, r der Widerstand eines Lokalelements und n die Zahl der Ele-

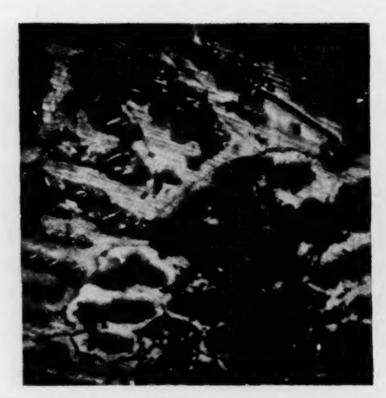


Fig. 4. Polykristall, bestehend aus *Zn* mit 0·1% *Fe* und 0·4% *Cd*, geätzt in 2 norm. H_2SO_4, 19×.

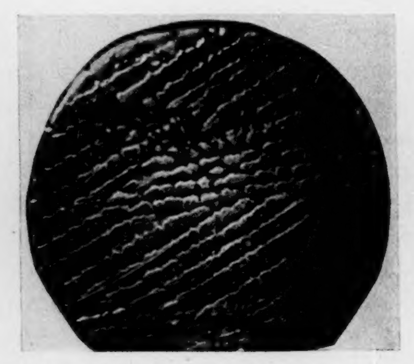


Fig. 5. Polykristall, bestehend aus *Zn* mit 0·05% *Ni* und 0·2% *Cd*, geätzt in konzentrierter *HCl*, 7×.

mente pro Quadratzentimeter der sich lösenden Oberfläche bedeuten. $\frac{\Delta v}{\Delta t}$ nähert sich Null, wenn sich η dem Potential ε' oder n sich Null nähert. Beide Fälle werden durch das dem Zink beilegierte Cadmium erreicht (letzteres beschleunigt an und für sich die Auflösung des Zinks nicht).

Dadurch, dass sich das Cadmium während der Abkühlung der Zinklegierung in Schichten parallel der Basisfläche zusammen mit dem edleren Metall, das ja die Auflösung des Zinks beschleunigt, abscheidet, wird die Menge des edleren Metalls und zugleich auch die Zahl der Lokalelemente im Zink vermindert. Ausserdem steigt die Überspan-

nung der edleren Beimengungen, weil diese sich mit dem Cadmium verbinden. Es lassen sich dabei zwei Fälle unterscheiden: 1. Die Überspannung des edleren Metalls wird nicht sehr stark beeinflusst und 2. es geschieht das in hohem Masse. Zum ersten Fall gehören diejenigen edleren Metalle, die mit Zink Legierungen bilden, deren Auflösungsgeschwindigkeit nicht sehr stark durch das hinzugefügte Cadmium vermindert wird. Nach Tabelle 2 sind das Legierungen, die Platin, Nickel oder Eisen enthalten. Dass sich auch diese Metalle zum grössten Teil mit dem Cadmium zusammen abscheiden, beweisen die geätzten Einkristallschliffe: Gerade die cadmiumreichen Schichten werden von der Säure stärker angegriffen, als die zinkreicheren[1]) (siehe Fig. 6 und 7). Dass Nickel die Auflösung der Cadmiumschichten be-

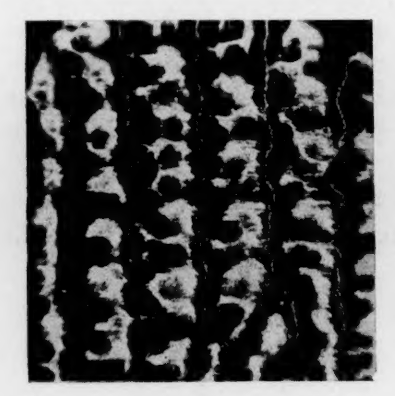


Fig. 6. Schnitt durch ein Zinkkristall (0·05 % *Ni* und 0·2 % *Cd* enthaltend) senkrecht zur Basisfläche. Geätzt in konzentrierter *HCl*, 22 ×.



Fig. 7. Polykristall. Zusammensetzung siehe Fig. 6, 19 ×.

schleunigen kann, beweisen Auflösungsversuche von Legierungen aus Cadmium mit Platin[2]) oder Nickel.

Die Beschleunigung der Auflösung des Cadmiums durch das hinzugefügte Nickel ist zwar nicht gross. Wenn man aber bedenkt, dass die nickelhaltigen Cadmiumschichten in der Zinklegierung dünn sind, und dass das während der Auflösung freigelegte Nickel die Auflösung des

[1]) Besteht dagegen der Kristall aus reinem, nur etwas Cadmium enthaltendem Zink, so werden umgekehrt durch die Säure die zinkreichen, nicht aber die cadmiumreichen Schichten stärker angegriffen, siehe Fig. 3, 4, 6 und 7 (Tafel 1) der Z. anorg. Ch. **180**. 1929. [2]) M. Straumanis, Acta Univ. Latviensis **20**, 394. 1929.

Tabelle 5. Auflösung der Legierung $Cd+1\% \, Ni$ in 2 norm. H_2SO_4 bei 25° C. Oberfläche der Platte 0·74 cm^2. Rührgeschwindigkeit 130 Umdr./Min. Volumen der Säure 200 cm^3.

t	r_0	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$
60	0·5	11
120	1·1	13
180	1·8	16
240	2·4	13
300	2·9	11
360	3·3	9
1320	6·2	4

benachbarten Zinks sehr stark beschleunigen kann, so wird die stärkere Angreifbarkeit der cadmiumreichen Schichten verständlich. Auf der Fig. 6 sind dann auch die Cadmiumschichten und die noch tiefer geätzten Stellen der benachbarten Zinkschichten recht deutlich zu sehen. Auf diese Weise erklärt sich also der geringere Einfluss des *Cd* auf die Auflösung der *Zn—Ni*-Legierung.

Zum zweiten Falle gehören die Metalle Gold, Kupfer und auch Silber, deren Überspannung stark durch Cadmium erhöht wird. Es

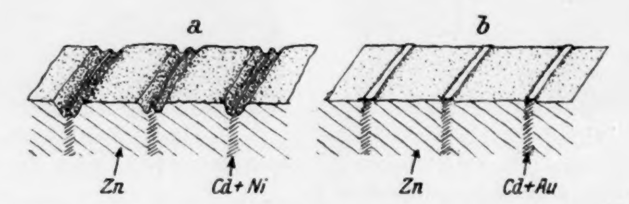


Fig. 8. Geätzte Prismenflächen von Einkristallen der Zusammensetzung *Zn—Ni—Cd* (*a*) und *Zn—Au—Cd* (b).

sind demgemäss auf Kristallschliffen der betreffenden Zusammensetzungen die cadmiumreichen Schichten weniger angegriffen, als die Zinkschichten (Fig. 8). Dieses erklärt sich dadurch, dass das im Zink noch verbleibende Gold dessen Auflösung noch etwas beschleunigt, während die Auflösung der goldhaltigen Cadmiumschichten (die den grössten Teil des zugesetzten Goldes enthalten), vollständig durch das Cadmium paralysiert wird. Tatsächlich bewiesen einige Versuche, dass eine *Cd—Au*-Legierung sich äusserst langsam in Säuren löst. Dasselbe gilt auch in bezug auf Kupfer und Silber.

Einfluss der Abkühlungsgeschwindigkeit.

Es bleibt noch übrig festzustellen, ob die Vereinigung des Cadmiums mit den edleren Metallen (im flüssigen Zink) schon in der Schmelze erfolgt, oder während der Abkühlung. Im letzten Falle müsste die Abkühlungsgeschwindigkeit für die Auflösung der Legierung von Bedeutung sein. Es erwies sich, dass Platten, dargestellt aus möglichst schnell abgekühlten Legierungen sich in Säuren viel schneller lösen als langsam gekühlte. Die Auflösung der Platten erfolgt dabei um so schneller, je schneller die Legierung abgekühlt wurde.

Tabelle 6. Auflösungsgeschwindigkeit einer an der Luft abgekühlten Legierung aus *Zn* mit 0·01% *Au* und 0·2% *Cd* in 2 norm. H_2SO_4 bei 25° C. Oberfläche 0·77 cm². Rührgeschwindigkeit 130 Umdr./Min. Volumen der Säure 200 cm³.

t	v_0	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$
60	2·5	45
120	7·3	117
180	13·3	137
240	21·7	188
300	31·7	227
360	43·6	273
420	58·0	331
480	74·0	357
540	92·2	435
600	111·5	422
620	118·4	448

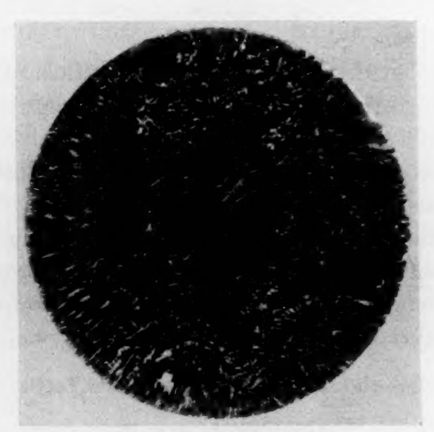


Fig. 9. Aussehen einer schnell gekühlten Legierung (*Zn*—0·01% *Au*—0·2% *Cd*) nach 8stündiger Auflösung in 2 norm. H_2SO_4, 5×.

Das Ende der Induktionsperiode ist in diesem Versuch auch nach 10 Stunden noch nicht erreicht worden. Die Auflösungsgeschwindigkeit steigt noch immer bis sich die Platte ganz aufgelöst hat. Das Aussehen einer angeätzten, aus schnell gekühlter Legierung hergestellten Platte ist natürlich ein anderes (Fig. 9).

Es erfolgt somit die Vereinigung des Cadmiums mit edleren Metallen im flüssigen Zink während der Erstarrung der Schmelze. Wird die Schmelze schnell abgekühlt, so hat das Cadmium keine Zeit, die edleren Metalle in sich aufzunehmen und es scheiden sich die Metalle während der Erstarrung nebeneinander aus. Die edleren Metalle beschleunigen in diesem Falle die Auflösung solcher Legierungen in Säuren viel stärker, weil eben ihre Überspannung nicht durch das Cadmium erhöht worden ist und weil ihre Konzentration im Zink grosser ist, als bei langsam gekühlten Legierungen.

Zusammenfassung.

Die Auflösungsgeschwindigkeit der Legierungen von Zink mit Platin, Nickel und Eisen wird stark, und die mit Gold und Kupfer sehr stark durch beigefügtes Cadmium vermindert.

Im Falle der Legierung *Zn—Au—Cd* genügen schon 0·2 Gewichtsproz. *Cd* um die Auflösung der Legierung sehr stark zu hemmen.

Die Art der Wirkung des Cadmiums wird durch Untersuchungen an Einkristallen, dargestellt aus den betreffenden Legierungen, klargelegt.

Die Bildung schichtartiger Kristalle beim Abkühlen der Schmelze wird näher erörtert.

Die Reihenfolge der Metalle, die die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks immer stärker hemmen, ist die folgende: *Al, Mg, Pb, Tl, Cd, Hg* (festgestellt an *Zn—Au*-Legierungen).

Die Höhe der schützenden Wirkung des Cadmiums hängt von der Abkühlungsgeschwindigkeit der Legierung ab.

Die Elemente *Hg, Cd, Tl* und *Pb*, mit reinstem Zink legiert, beschleunigen dessen Auflösung nicht, *As* und *Ag* dagegen wenig.

Zink bildet mit Cadmium auch unter 0·1 gewichtsproz. Cadmium noch keine Mischkristalle.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Lettländischen Universität.

Zur Spektrochemie stickstoffhaltiger Verbindungen[1]. III.

Von

K. v. Auwers und W. Susemihl.

(Eingegangen am 25. 3. 30.)

Es werden die Beziehungen zwischen spektrochemischem Verhalten und Struktur bei Derivaten des Dimethylanilins, Anilins, Pyridins und Indols dargelegt.

I. Substitutionsprodukte des Dimethylanilins.

Ley und Pfeiffer[2] zeigten vor einigen Jahren, dass ortho-substituierte Dialkylaniline abnorm niedrige Molrefraktionen und -dispersionen besitzen. Die gleiche Erscheinung beobachteten Auwers und Krollpfeiffer[3] in der Naphthalinreihe, nachdem bereits vor längerer Zeit Perkin sen.[4] das erste Beispiel dieser Art aufgefunden hatte. Hat diese Regel allgemeine Gültigkeit, so kann sie zur Entscheidung von Strukturfragen verwendet werden; es war daher erwünscht, das ziemlich spärliche Beobachtungsmaterial etwas zu vermehren, um die Zuverlässigkeit der Regel besser beurteilen zu können.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Ergebnisse der Bestimmungen, die an Dimethylanilinderivaten ohne „aktive" Konjugation im Molekül angestellt wurden. Einige dieser Substanzen sind bereits von Ley und Pfeiffer untersucht worden; die Übereinstimmung der Beobachtungen ist in allen Fällen befriedigend.

Ein Vergleich der beiden Hälften der Tabelle zeigt, dass sich die ortho-Verbindungen von den meta- und para-Derivaten ausnahmslos sowohl im Brechungs- wie im Zerstreuungsvermögen deutlich unterscheiden. Weitere Beispiele hierfür bringt die früher gegebene Zusammenstellung[5]. Die Zugehörigkeit zur ortho-Reihe kann also bei diesen Verbindungen an ihren spezifischen Exaltationen mit hinreichender Sicherheit erkannt werden, während eine optische Unterscheidung von meta- und para-Derivaten nicht möglich ist.

---

[1]) Frühere Arbeiten: Z. physikal. Ch. **116**, 438. 1925. **122**, 217. 1926. [2]) Ley und Pfeiffer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 369. 1921. [3]) Auwers und Krollpfeiffer, Lieb. Ann. **430**, 240. 1923. [4]) Perkin sen., J. chem. Soc. London **69**, 1108, 1137 ff. 1896. [5]) Lieb. Ann. **430**, 241. 1923.

Tabelle 1.

Derivate des Dimethylanilins ohne aktive Konjugation[1]).

Nr.	Formel	t^0	Siedep. in Graden	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
1	⬡ . $N(CH_3)_2$	21.1	193	0·957	1·558	+ 1·01	+ 1·10	+ 47	—	+ 1·1[2])
2	CH_3 . ⬡ . $N(CH_3)_2$	22·9	210	0·941	1·549	+ 1·07	+ 1·17	+ 48	—	+ 1·15
3	CH_3 . ⬡ . $N(CH_3)_2$	21·3	94·5 (16″)	0·937	1·546	+ 1·09	+ 1·18	+ 50	—	+ 1·2
4	Cl . ⬡ . $N(CH_3)_2$	99·5	230·5	—	—	*+ 1·26*	*+ 1·36*	*+ 59*	—	+ 1·05
5	Br . ⬡ . $N(CH_3)_2$	19·0	128 (11″)	1·364	1·599	+ 1·38	+ 1·46	+ 56	—	+ 1·45[2])
6	Br . ⬡ . $N(CH_3)_2$	99·5	—	—	—	*+ 1·08*	*+ 1·15*	*+ 57*	—	+ 0·85
7	NH_2 . ⬡ . $N(CH_3)_2$	21·6	146 (13″)	1·050	1·612	+ 1·48	+ 1·60	+ 58	+ 65	+ 1·6
8	NH_2 . ⬡ . $N(CH_3)_2$	57·1	136 (14″)	—	—	*+ 1·38*	*+ 1·50*	*+ 65*	—	+ 1·4[3])
9	⬡ . CH_3 . $N(CH_3)_2$	24·7	183	0·929	1·527	+ 0·42	+ 0·47	+ 23	—	+ 0·45
10	CH_3 . ⬡ . CH_3 . $N(CH_3)_2$	19·7	196	0·918	1·523	+ 0·56	+ 0·60	+ 25	—	+ 0·6
11	⬡ . OCH_3 . $N(CH_3)_2$	19·2	214·5	1·018	1·542	+ 0·57	+ 0·63	+ 37	—	+ 0·65
12	⬡ . Cl . $N(CH_3)_2$	21·3	207·5	1·107	1·552	+ 0·33	+ 0·37	+ 27	—	+ 0·35
13	Cl . ⬡ . Cl . $N(CH_3)_2$	20·7	122·5 (20″)	1·243	1·571	+ 0·48	+ 0·53	+ 35	—	+ 0·55
14	⬡ . NH_2 . $N(CH_3)_2$	17·3	100 (13″)	1·013	1·568	+ 0·69	+ 0·77	+ 35	+ 44	+ 0·75[3])

[1]) Werte für höhere Temperaturen sind in allen Tabellen durch kursiven Druck gekennzeichnet. [2]) Werte aus den Bestimmungen am reinsten Präparat. [3]) Mittelwerte.

Man könnte vielleicht einwenden, dass in manchen Fällen die $E\Sigma$-Werte von ortho-Verbindungen sich denen der anderen Reihen mehr oder weniger nähern, besonders in der Refraktion. In der Tat unterscheiden sich z. B. das *p*-Bromdimethylanilin (Nr. 6) und das *o*-Aminodimethylanilin (Nr. 14) im Brechungsvermögen nur wenig voneinander. Aber dieser Vergleich ist verfehlt. Eine Aminogruppe am Benzolkern ruft bekanntlich recht beträchtliche Exaltationen hervor, da die Restvalenzen der ungesättigten Aminogruppe mit einer Doppelbindung des Kerns eine Kryptokonjugation bilden. Dieser Einfluss kommt auch im *o*-Aminodimethylanilin zur Geltung; man darf daher diese Substanz nicht mit einer Verbindung ohne eine solche Kryptokonjugation vergleichen. Stellt man das *o*-Aminodimethylanilin mit seinen Isomeren von der meta- und para-Reihe zusammen, so tritt die Gültigkeit der Regel wieder klar hervor.

Auffällig sind dagegen die hohen $E\Sigma$-Werte des *m*-Bromdimethylanilins (Nr. 5). Während die erhöhten Exaltationen des *m*- und *p*-Aminodimethylanilins (Nr. 7 und 8) ihre Erklärung in der Anwesenheit der Aminogruppe finden, sollte man bei jener Substanz weit niedrigere Werte erwarten, denn nach früheren Versuchen[1]) drückt Brom die spezifischen Exaltationen des Anilins herab, wie es entsprechend auch im *p*-Bromdimethylanilin (Nr. 6) wirkt. Um sicher zu sein, dass nicht etwa mangelhafte Beschaffenheit des Präparats die Schuld trage, verwandelte man die ölige Base in ihr festes Jodmethylat, brachte dieses auf konstanten Schmelzpunkt und gewann aus dem Salz durch Destillation das Amin zurück. Aber auch dieses, sicher vollkommen reine Präparat lieferte ähnliche Werte wie das ursprüngliche. Es liegt daher hier einer der — glücklicherweise seltenen — Fälle einer vorläufig unerklärlichen spektrochemischen Anomalie vor. Dass die Erscheinung nicht besonders stark ausgeprägt ist, ändert an der Tatsache nichts.

Tritt in das Molekül des Dimethylanilins ein Substituent, der eine echte aktive Konjugation zu bilden vermag, so ändern sich die Verhältnisse in bemerkenswerter Weise. Die Sonderstellung der ortho-Derivate hört auf, denn *o*- und *m*-Dimethylaminobenzoesäureester (Tabelle 2, Nr. 4 bis 5) haben praktisch gleiche spezifische Exaltationen. Jetzt sind es vielmehr die para-Verbindungen, die sich von den anderen charakteristisch abheben, denn die spezifischen

---

[1]) Z. physikal. Ch. **116**, 439. 1925.

Tabelle 2.

Derivate des Anilins mit aktiver Konjugation.

Nr.	Formel	t°	Siedep. in Graden	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha})$ %	$E(\Sigma_{\gamma}-\Sigma_{\alpha})$ %	$E\Sigma_D^{20}$
1	$. CO_2CH_3$ $. NH_2$	18·6	134 (16″)	1·167	1·583	+ 1·58	+ 1·73	+ 105	+ 132	+ 1·75[1]
2	$. CO_2CH_3$ $. NHCH_3$	20·3	130 (13″)	1·130	1·580	+ 1·76	+ 1·96	+ 140	+ 147	+ 1·95
3	$. CO_2CH_3$ $. NHC_7H_7$	99·6	—	—	—	+ *1·67*	+ *1·81*	+ *96*	—	+ 1·5[1]
4	$. CO_2CH_3$ $. N(CH_3)_2$	18·4	130 (13″)	1·095	1·557	+ 1·13	+ 1·25	+ 79	—	+ 1·25
5	$(CH_3)_2N . \; . CO_2CH_3$	21·0	155 (19″)	1·101	1·561	+ 1·19	+ 1·31	+ 80	—	+ 1·3[1]
6	$(CH_3)_2N . \; . CO_2C_2H_5$	99·7	190·5 (14″)	—	—	+ *2·56*	+ *2·79*	+ *146*	—	+ 2·5
7	$. CO . CH_3$ $. NH_2$	25·1	135 (17″)	1·117	1·608	+ 1·91	+ 2·14	+ 154	+ 152	+ 2·15[2]
8	$. CHO$ $. NHCH_3$	11·8	130 (17·5″)	1·101	1·624[3]	—	+ 3·01	—	—	+ 3·0[4]
9	$(CH_3)_2N . \; . CHO$	99·9	165 (13″)	—	—	+ *4·35*	+ *4·83*	+ *283*	—	+ 4·55

Exaltationen des *p*-Dimethylaminobenzoesäureesters sind ungefähr doppelt so hoch wie die der Isomeren.

Ein Vergleich der vier ortho-Verbindungen der Tabelle (Nr. 1 bis 4) zeigt, dass die Substitution beider Aminowasserstoffatome eine beträchtliche Senkung der Exaltationen zur Folge hat. Ob dies auch für die meta- und para-Derivate gilt, wurde vorläufig nicht geprüft, da ein Teil der in Frage kommenden Substanzen wegen ihrer hohen Schmelzpunkte nicht im homogenen Zustand untersucht werden kann.

---

[1]) Mittelwerte. [2]) Aus Bestimmungen von Herrn Dr. ALLARDT. [3]) Wert für n_D^{20}. [4]) Aus Bestimmungen von O. SCHMIDT (Z. physikal. Ch. 58, 525. 1907).

Die spektrochemischen Konstanten von Aminoketonen und Aminoaldehyden sind bis jetzt nur in wenigen Fällen festgestellt worden (Nr. 7 bis 9). Eine nähere Untersuchung wäre erwünscht, zumal wegen der ausserordentlich hohen Exaltationen des p-Dimethylaminobenzaldehyds (Nr. 9), die vorläufig nur in den Konstanten gewisser Cinnamylidenverbindungen ein Gegenstück haben[1]). An der Richtigkeit der Bestimmungen ist nicht zu zweifeln, da Beobachtungen an zwei verschiedenen Präparaten nahezu identische Werte lieferten.

Wie Amino- und Alkylaminogruppen steigern bekanntlich auch Hydroxyl und Alkoxyl die Exaltationen ihrer Stammsubstanzen, da auch diese Gruppen ungesättigt sind und daher durch ihre Residualvalenzen Kryptokonjugationen zu erzeugen vermögen. Ein Vergleich entsprechend gebauter Phenol- und Anilinderivate ist in mancher Hinsicht lehrreich, und wir haben daher in Tabelle 3 die $E\Sigma$-Werte einer Anzahl solcher Verbindungen zusammengestellt. Die Konstanten der drei Stammsubstanzen sind durch starken Druck hervorgehoben.

Tabelle 3. Phenol- und Anilinderivate.

Nr.	Formel	t^0	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
1	$C_6H_5 . CO_2C_2H_5$	17·3	**+0·43**	**+0·49**	**+26**	**+26**	**+05**[2])
2	$C_6H_4 . CO_2C_2H_5 . OH$	14·4	+0·84	+0·90	+56	+64	+0·9[3])
3	$C_6H_4 . CO_2C_2H_5 . OCH_3$	14·55	+0·69	+0·73	+37	+42	+0·75[3])
4	$C_6H_4 . CO_2CH_3 . NH_2$	18·6	+1·58	+1·73	+105	+132	+1·75
5	$C_6H_4 . CO_2CH_3 . NHCH_3$	20·3	+1·76	+1·96	+140	+147	+1·95
6	$C_6H_4 . CO_2CH_3 . N(CH_3)_2$	18·4	+1·13	+1·25	+79	—	+1·25

[1]) J. pr. Ch. [2] 84, 91. 1911. [2]) J. pr. Ch. [2] 84, 34ff. 1911. [3]) Lieb. Ann. 408, 220, 224f. 1915.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Nr.	Formel	t°	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_{D}$	$E(\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha})$ %	$E(\Sigma_{\gamma}-\Sigma_{\alpha})$ %	$E\Sigma_{D}^{20}$
7	HO . ⬡ . $CO_2C_3H_7$	102·1	*+ 1·45*	*+ 1·53*	*+ 61*	—	+ 1·25 [1]
8	CH_3O . ⬡ . $CO_2C_2H_5$	14·3	+ 0·97	+ 1·04	+ 52	+ 57	+ 1·05 [2]
9	$(CH_3)_2N$. ⬡ . $CO_2C_2H_5$	99·7	*+ 2·56*	*+ 2·79*	*+ 146*	—	+ 2·5
10	⬡ . $CO . CH_3$	19·4	**+ 0·60**	**+ 0·65**	**+ 32**	**+ 35**	**+ 0·65** [3]
11	⬡ . $CO . CH_3$; . OH	17·55	+ 1·16	+ 1·27	+ 84	+ 100	+ 1·25 [2]
12	⬡ . $CO . CH_3$; . OCH_3	23·55	+ 0·89	+ 0·97	+ 53	+ 57	+ 0·95 [2]
13	⬡ . $CO . CH_3$; . NH_2	25·1	+ 1·91	+ 2·14	+ 154	+ 152	+ 2·15
14	⬡ . CHO	17·6	**+ 0·99**	**+ 1·01**	**+ 45**	**+ 49**	**+ 1·0** [3]
15	⬡ . CHO ; . OH	19·7	+ 1·52	+ 1·66	+ 95	+ 114	+ 1·65
16	⬡ . CHO ; . OCH_3	20·2	+ 1·10	+ 1·21	+ 70	+ 91	+ 1·2
17	⬡ . CHO ; . $NHCH_3$	11·8	—	+ 3·01	—	—	+ 3·0
18	CH_3O . ⬡ . CHO	12·75	+ 1·81	+ 1·96	+ 95	—	+ 1·95 [2]
19	$(CH_3)_2N$. ⬡ . CHO	99·9	*+ 4·35*	*+ 4·83*	*+ 283*	—	+ 4·55

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1033. 1928. [2]) Lieb. Ann. **408**, 220, 224f. 1915. [3]) J. pr. Ch. (2) **84**, 34ff. 1911.

Der Eintritt eines Hydroxyls in ortho-Stellung erhöht die Exaltationen des Benzoesäureesters auf etwa das Doppelte (Nr. 2); eine ortho-ständige Aminogruppe hat dagegen eine noch einmal so starke Wirkung, denn die Exaltationen steigen auf rund das Vierfache (Nr. 4[1]). Ähnlich steht es bei den para-Derivaten (Nr. 7 und 9): sowohl die Hydroxyl- wie die Dimethylamingruppe wirken in dieser Stellung weit stärker als in Nachbarstellung, aber wiederum übertrifft der Einfluss des basischen Substituenten den des sauren bei weitem.

Von Ketonderivaten können bis jetzt nur ortho-Verbindungen verglichen werden. Wieder findet man, dass die exaltierende Wirkung der Aminogruppe erheblich kräftiger ist als die des Hydroxyls (Nr. 10, 11 und 13).

Dasselbe gilt schliesslich auch für die Abkömmlinge des Benzaldehyds (Nr. 14). Für die ortho-Derivate ist ein direkter Vergleich, allerdings nur hinsichtlich des Brechungsvermögens möglich (Nr. 14, 15 und 17), wobei angenommen werden darf, dass die Methylaminogruppe sich in ihrer Wirkung nur verhältnismässig wenig von der Aminogruppe unterscheiden wird. Unsicherer ist der Vergleich bei den para-Verbindungen, da der freie *p*-Oxybenzaldehyd, der wegen seines zu hohen Schmelzpunktes nicht in homogenem Zustand untersucht werden konnte, bedeutend höhere Exaltationen besitzen muss als sein Stellvertreter, der *p*-Anisaldehyd, und auch das Verhältnis der Exaltationen des *p*-Dimethylaminobenzaldehyds zum einfachen Aminoderivat nicht bekannt ist. Aber auch wenn man die Exaltationen des freien *p*-Oxybenzaldehyds so hoch einschätzt, wie es auf Grund von Analogien nur irgend möglich ist, bleibt doch ein grosses Übergewicht der Aminoverbindung bestehen.

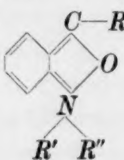
Wird der Wasserstoff des Hydroxyls durch ein Alkyl ersetzt, so sinken die Exaltationen. Wie die gleiche Substitution der Aminowasserstoffatome wirkt, lässt sich noch nicht übersehen. Die $E\Sigma$-Werte des *o*-Dimethylaminobenzoesäureesters (Nr. 6) sind allerdings erheblich niedriger als die des Anthranilsäureesters (Nr. 4), die des Monomethylaminoderivats (Nr. 5) dagegen höher, und im übrigen fehlt es noch an Vergleichsmaterial.

Es sei noch daran erinnert, dass die ungleich starke Wirkung des Hydroxyls und der basischen Gruppen bereits bei den einfachen Phenolen und Anilinen zutage tritt. Denn jene haben durchweg nur

[1]) Zur Erklärung vgl. AUWERS, Lieb. Ann. **408**, 227ff. 1915.

mässige, diese dagegen wesentlich kräftigere Exaltationen[1]). Der Grund dürfte darin liegen, dass der dreiwertige Stickstoff ungesättigter ist als der zweiwertige Sauerstoff, die Kryptokonjugation $-C=C-N:::$ daher einer echten Konjugation ähnlicher ist als das System $-C=C-O:::$

Von geschichtlich-spektrochemischem Interesse ist die Tatsache, dass O. Schmidt[2]) seinerzeit versucht hat, die Exaltationen bei den Anthranilsäureestern und den *N*-Methylderivaten des *o*-Aminobenzaldehyds in ganz anderer Weise zu erklären. In dem langwierigen Streit um die Konstitution des Anthranils spielten auch spektrochemische Beweisgründe eine Rolle. Der von Brühl[3]) vorgebrachten Meinung, dass die bei Anthranilsäureestern und ähnlichen Verbindungen beobachteten Exaltationen durch das System $\begin{matrix}-C-COR\\ \Vert\\ -CNR'R''\end{matrix}$ bedingt seien, schloss sich Schmidt vorübergehend an, trat ihr aber später entgegen und nahm tautomere Nebenformen vom Schema



($R=H$ oder Oxalkyl, R' und $R''=H$ oder Alkyl) als Ursache der Erscheinung an. Die „chinoide" Struktur sollte nicht nur die hohen Überschüsse im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen, sondern auch die Färbung dieser Substanzen erklären, die bei den Anthranilsäureestern zwar nur angedeutet, beim *o*-Mono- und Dimethylaminobenzaldehyd dagegen ausgesprochen gelb ist.

Heute wissen wir, dass Körper von der Art, wie sie Schmidt konstruierte, keinen chinoiden Charakter besitzen und weder farbig zu sein, noch hohe Exaltationen zu haben brauchen[4]). Am nächsten jenem Schema kommt in seinem Bau das Anthranil, für das die Formel

CH
O
N

[1]) Vgl. z. B. Lieb. Ann. **422**, 176f., 187. 1921. [2]) O. Schmidt, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2459. 1903. **38**, 200. 1905. Z. physikal. Ch. 58, 513. 1907. [3]) Brühl, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 3634. 1903. [4]) Auwers, Lieb. Ann. **437**, 63. 1924.

erwiesen wurde[1]). Der Körper ist farblos und hat nur mässige Exaltationen:

$E\Sigma_\alpha = +0{\cdot}37$, $E\Sigma_D = +0{\cdot}43$, $E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +52\,\%$, $E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha) = +66\,\%$.

Grösser sind die Überschüsse bei den gleichfalls farblosen, nach dem Schema

CH
N.R
N

gebauten 2-Alkylindazolen, doch reichen auch sie nicht an die in Tabelle 2 verzeichneten Werte heran, denn im Mittel sind

$E\Sigma_\alpha = +1{\cdot}23$, $E\Sigma_D = +1{\cdot}31$, $E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +46\,\%$, $E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha) = +49\,\%$.

II. Pyridinderivate.

Über das spektrochemische Verhalten des Pyridins und seiner Alkylderivate ist bereits berichtet worden[2]). Es hatte sich das typische Bild heterocyclischer ungesättigter Verbindungen ergeben, d. h. die Stammsubstanz weist tiefe spezifische Depressionen auf, die durch eintretende Alkyle gemildert werden. Nach Analogien war vorauszusehen, dass Substituenten, die eine aktive Konjugation im Molekül schaffen, noch stärker in gleicher Richtung wirken und gegebenenfalls die Depressionen in Exaltationen verwandeln würden.

Die Tabelle 4 bestätigt die Richtigkeit dieser Erwartung.

Tabelle 4. Pyridinderivate.

Nr.	Formel	t^0	d_4^{20}	n_{He}^{20} [3])	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
1	Pyridin (N)	21·0	0·982	1·500*	−1·34	−1·39	±0	−1	−1·4[4])
2	(N) . C_2H_5	12·6	0·938	1·498	−0·86	−0·88	+4	+5	−0·9[5])
3	(N) . $CO_2C_2H_5$	20·0	1·119	1·507	−0·34	−0·32	+15	+16	−0·3

[1]) Auwers, Lieb. Ann. **437**, 80. 1924. [2]) Auwers und Kraul, Z. physikal. Ch. **116**, 448. 1925. [3]) Zahlen mit einem Sternchen sind Werte für n_D^{20}. [4]) Berechnet aus Bestimmungen von Brühl, Z. physikal. Ch. **16**, 214f. 1895. [5]) Auwers und Kraul, Z. physikal. Ch. **116**, 449. 1925.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Nr.	Formel	t^0	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
4	$. CO_2C_2H_5$ N	20·0	1·108	1·494	− 0·40	− 0·40	+ 14	+ 14	− 0·4
5	$. CO_2C_2H_5$ $. CO_2C_2H_5$ N	20·2	1·158	1·496	+ 0·06	+ 0·06	+ 17	—	+ 0·05
6	$. CHO$ N	18·5	1·124	1·532 *	− 0·02	+ 0·01	+ 28	+ 31	+ 0·01[1]
7	$. CH: CH. C_6H_5$ N	100·0	—	—	+ *4·01*	+ *4·34*	+ *175*	—	+ 4·05
8	$. NH_2$ N	64·5 77·2	—	—	+ *0·34* + *0·35*	+ *0·41* + *0·40*	+ *43* + *42*	—	+ 0·25 + 0·25
9	$. NHCH_3$ N	17·7	1·068	1·576	+ 0·01	+ 0·07	+ 48	+ 60	+ 0·05
10	$. N(CH_3)_2$ N	17·7	1·017	1·562	+ 0·38	+ 0·47	+ 55	+ 68	+ 0·45
11	$= NH$ $N . CH_3$	19·8 17.1	1·080 1·085	1·612 1·610	+ 1·74 + 1·48	+ 1·94 + 1·67	[+ 75] + 93	— + 100	+ 1·95 + 1·65

Im einzelnen wäre etwa folgendes zu bemerken: Wie in anderen Körpergruppen erweist sich die Aldehydgruppe (Nr. 6) der Carboxäthylgruppe (Nr. 3) in ihrer exaltierenden Wirkung überlegen. Bemerkenswert ist, dass die basischen Gruppen (Nr. 8 bis 10) die Überschüsse sowohl des Brechungs- wie des Zerstreuungsvermögens noch mehr steigern, obwohl durch ihren Zutritt nur Kryptokonjugationen geschaffen werden. Dies spricht erneut für die stark ungesättigte Natur des dreiwertigen Stickstoffs. Ob das Zurückbleiben der $E\Sigma$-Werte der Refraktion beim Monomethylaminopyridin (Nr. 9)

[1]) Aus Bestimmungen von Harries und Lénárt, Lieb. Ann. **410, 96.** 1915.

der Wirklichkeit entspricht, oder auf die Beschaffenheit des Präparats zurückzuführen ist, muss einstweilen dahingestellt bleiben.

Unerwartet hoch sind die Exaltationen des Stilbazols (Nr. 7). Allerdings ist auch das stickstofffreie Analogon, das Stilben, durch sehr hohe Exaltationen ausgezeichnet:

$$E\Sigma_\alpha = +3{\cdot}25,\quad E\Sigma_D = +3{\cdot}57,\quad E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +142,\quad E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha) = +173.$$

Aber es überrascht, dass der Ersatz eines Phenyls durch das Radikal des Pyridins diese hohen Werte nicht etwas abschwächt, sondern sogar, wenn auch nur mässig, steigert[1]).

Das grösste Interesse beansprucht der letzte Körper der Tabelle, das N-Methyl-α-pyridonimid. An Stelle des in sich geschlossenen Systems von drei Doppelbindungen, das für die echten Benzol- und Pyridinderivate charakteristisch ist, enthält das Molekül dieser Verbindung eine offene gehäufte Konjugation, deren Wirkung durch die Stickstoffatome noch gesteigert werden muss. Dementsprechend unterscheidet sich das Pyridonimid in seinen spektrochemischen Konstanten, zumal im Brechungsvermögen, unverkennbar vom Aminopyridin und dessen Methylderivaten. Dass der Unterschied im Zerstreuungsvermögen nach der ersten Beobachtungsreihe weniger scharf ausgeprägt erschien, befremdete etwas. Die Bestimmungen wurden daher später von Herrn Dr. Wolter an frisch dargestellten Präparaten wiederholt. Für das α-Aminopyridin wurden mit den früheren fast identische Werte gefunden; für das N-Methyl-α-pyridonimid dagegen etwas kleinere für die Refraktion und erheblich grössere für die Dispersion. Die Unterschiede in den Refraktionswerten sind leicht verständlich, denn da die Verbindung an der Luft zerfliesst, begierig Kohlensäure anzieht und sich rasch verfärbt, ist es schwer, ihre Konstanten völlig sicher zu bestimmen. Die grosse Differenz in der Dispersionsbestimmung lässt dagegen vermuten, dass beim ersten Versuch die Lage der Linie H_β nicht richtig erkannt worden ist, denn da die Schmelzen der Substanz regelmässig mehr oder weniger gefärbt waren, war H_β nur schwer zu erkennen; bei einem Versuch konnte die Linie überhaupt nicht gemessen werden. Der zweite Wert von $E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ verdient jedenfalls mehr Vertrauen, zumal er durch den gut zu ihm stimmenden Wert von $E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ gestützt wird.

---

[1]) Eine Nachprüfung an einem zweiten Präparat bestätigte im wesentlichen das Ergebnis der ersten Untersuchung, denn es ergaben sich nur um ein weniges niedrigere Exaltationen; beispielsweise $E\Sigma_D^{100} = +4{\cdot}14$.

Die optische Untersuchung weiterer derartiger Körper wäre erwünscht. Einstweilen mag es genügen, dass die Spektrochemie die von Tschitschibabin[1]) auf chemischem Wege erschlossene Konstitution des Methyl-α-pyridonimids in unzweideutiger Weise bestätigt. Ferner geht aus den für die verschiedenen Aminopyridine gefundenen Werten hervor, dass das α-Aminopyridin selber als einheitliches echtes Pyridinderivat anzusehen ist.

III. Hydrierte Chinoline.

Es wurde seinerzeit gezeigt[2]), dass *Py*-Tetrahydrochinoline (I) sich optisch wie Aniline verhalten, *Bz*-Tetrahydrochinoline (II) wie alkylierte Pyridine und Dekahydrochinoline (III) wie aliphatische Amine:

Bestätigt wird dies durch eine Arbeit von Yamaguchi[3]), dem die erwähnte Untersuchung offenbar nicht bekannt geworden war. Yamaguchi stellte eine grosse Zahl hydrierter Chinoline jener drei Typen dar und bestimmte von ihnen unter anderem M_D, EM_D und $E\Sigma_D$. Zu seinen Ergebnissen und Ausführungen gestatten wir uns folgende Bemerkungen:

Die von Yamaguchi gefundenen Werte von $E\Sigma_D$ von *Py*-Tetrahydrochinolinen liegen, ebenso wie die früheren, zwischen den Grenzen von etwa $+0{\cdot}6$ bis $+1{\cdot}1$. Die allgemeine Übereinstimmung ist also gut. Die Angaben über die einzelnen Konstanten gehen allerdings etwas auseinander, wie die folgende Gegenüberstellung der auf 20° umgerechneten Werte für Dichte und Brechungsindex der sowohl von Kraul wie von Yamaguchi untersuchten Verbindungen zeigt:

---

1) Tschitschibabin, R. A. Konowalowa und A. A. Konowalowa, Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 814. 1921. 2) Auwers und Kraul, Z. physikal. Ch. **116**, 455. 1925. 3) Yamaguchi, J. pharm. Soc. Japan **1926**, Nr. 533, S. 53. Chem. Ztrblt. **1926**, II, 2722.

		d_4^{20}	n_D^{20}	n_{He}^{20}
1 (Strukturformel: NH)	KRAUL . . .	1·058	—	1·590
	YAMAGUCHI	1·059	1·588	—
2 (Strukturformel: NH, CH_3)	KRAUL . . .	1·033	—	1·583
	YAMAGUCHI	1·020	1·567	—
3 (Strukturformel: CH_3 NH)	KRAUL . . .	1·039	—	1·586
	YAMAGUCHI	1·042	1·580	—
4 (Strukturformel: CH_3, CH_3, NH)	KRAUL . . .	1·001	—	1·564
	YAMAGUCHI	1·004	1·557	—

Im Falle des Tetrahydrochinaldins (Nr. 2) sind die grossen Unterschiede in Dichte und Brechungsvermögen zweifellos auf die ungleiche Beschaffenheit der Präparate zurückzuführen. In den anderen Fällen, wo die Dichten leidlich übereinstimmen, dagegen die Indexbestimmungen mehr oder weniger erheblich, und zwar stets nach einer Seite hin, voneinander abweichen, könnte möglicherweise die Schuld an einem der benutzten Apparate liegen. Dass einmal die Natriumlinie, das andere Mal die gelbe Heliumlinie gemessen wurde, spielt für den Vergleich bei der Nachbarschaft der beiden Linien praktisch keine Rolle.

Für die Berechnung des theoretischen Wertes von M_D benutzt YAMAGUCHI bei den *Bz*-Tetrahydrochinolinen die Atomrefraktion des Stickstoffs in tertiären aliphatischen Aminen (N^{III}). Er kommt so für die einzelnen Verbindungen zu $E\Sigma_D$-Werten, die zwischen $+0·224$ und $-0·627$ schwanken.

Rechnet man mit $^{c-}N^{=c} = 4·10$, so ergeben sich folgende Zahlen:

	$E\Sigma_D$		$E\Sigma_D$
Bz-Tetrahydrochinolin	+0·23	2, 8-Dimethylderivat	+0·31
2-Methylderivat . . .	−0·14	2, 4, 6-Trimethylderivat	−0·18
8-Methylderivat . . .	−0·26	2, 4, 7-Trimethylderivat	−0·34
2, 4-Dimethylderivat . .	−0·13	2, 4, 8-Trimethylderivat	−0·14.

Die Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen lässt wieder zum Teil zu wünschen übrig, denn nach Umrechnung auf 10° erhält man aus den verschiedenen Bestimmungsreihen folgende Zahlen:

		d_4^{10}	n_D^{10}	n_{He}^{10}	$E\Sigma_D$
Tetrahydrochinolin (H_2-Gruppen, N)	Kraul . . .	1·041	—	1·552	— 0·44
	Yamaguchi	1·050	1·573	—	+ 0·23
Methyl-tetrahydrochinolin (H_2-Gruppen, N, CH_3)	Kraul . . .	1·009	—	1·544	+ 0·11
	Yamaguchi	1·007	1·540	—	— 0·14

Über die Dekahydrochinoline findet sich in Yamaguchis Arbeit der auffällige Satz: „Das Besondere an diesen Verbindungen ist, dass ihre spezifische Exaltation wie bei den Thiophenderivaten negativ ist.“ Dieser Satz muss auf einem Versehen beruhen, denn er widerspricht den eigenen Befunden des Autors, der an anderer Stelle in einer Tabelle für zehn Dekahydrochinoline achtmal einen positiven und nur zweimal einen negativen Wert von $E\Sigma_D$ angibt. Mit den Thiophenen haben diese hydrierten Chinoline weder in ihrer Struktur, noch in ihrem optischen Verhalten[1]) irgend etwas zu tun.

Auffallend sind ferner die hohen $E\Sigma_D$-Werte: + 0·803, + 1·157 und + 0·724, die nach Yamaguchi für die drei von ihm untersuchten Trimethyldekahydrochinoline gelten sollen, denn es fehlt an einem Grund für derartig hohe Exaltationen. Hier liegt ein rechnerisches Versehen vor, denn der theoretische Wert von M_D für $C_{12}H_{23}N^{II}$ ist nicht 55·465, sondern 56·813. Bei richtiger Rechnung erhält man folgende Zahlen:

	$E\Sigma_D$
2, 4, 6-Trimethyldekahydrochinolin	+ 0·07
2, 4, 7-Trimethyldekahydrochinolin	+ 0·76
2, 4, 8-Trimethyldekahydrochinolin	— 0·05.

Es bleibt also nur ein abnorm hoher Wert übrig, der bei einer Nachprüfung vermutlich gleichfalls verschwinden würde.

IV. Indole.

Die Indole mit freier Iminogruppe sind in der Regel feste Körper; vermutlich aus diesem Grunde sind sie bisher noch nicht spektrochemisch untersucht worden. Um diese Lücke auszufüllen, haben wir das Indol und vier Monomethylderivate von ihm untersucht. Die charakteristischen Konstanten sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Da

[1]) Vgl. Auwers und Kohlhaas, J. pr. Ch. [2] 108, 324. 1924.

sämtliche Bestimmungen bei höherer Temperatur ausgeführt wurden, sind d_4 und n_{He} für Vergleichszwecke statt auf 20° ausnahmsweise auf die mittlere Temperatur von 80° umgerechnet worden. Da sich trotzdem die Umrechnung in verschiedenen Fällen über ein ziemlich grosses Temperaturintervall erstreckt, sind die erhaltenen Werte für d_4^{80} und n_{He}^{80} nur als annähernd richtig zu betrachten.

Tabelle 5. Indole[1]).

Nr.	Formel	$t°$	Siedep. in Graden	d_4^{80}	n_{He}^{80}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
1	NH	56·7	252	*1·046*	*1·602*	+ *1·21*	+ *1·30*	+ *41*	—	+ 1·2
2	. CH_3 NH	78·4	272	*1·031*	*1·594*	+ *1·46*	+ *1·56*	+ *48*	—	+ 1·3
3	. CH_3 NH	99·6	265	*1·021*	*1·583*	+ *1·45*	+ *1·54*	+ *47*	—	+ 1·25
4	CH_3 . NH	78·3	267	*1·019*	*1·584*	+ *1·39*	+ *1·48*	+ *46*	—	+ 1·3
5	. NH CH_3	99·6	266	*1·038*	*1·592*	+ *1·34*	+ *1·42*	+ *43*	+ *50*	+ 1·1

Dass die Verbindungen, in denen Methyl der Iminogruppe benachbart ist, grössere Dichte und höheren Brechungsindex haben als die Isomeren, entspricht Beobachtungen in manchen anderen Körpergruppen, doch ist dies keineswegs eine allgemeine Regel.

Die Exaltationen der einzelnen Substanzen sind einander so ähnlich, dass die Unterschiede nahezu innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Es macht also für das optische Verhalten dieser Körper nichts aus, ob der Substituent in den Benzolkern oder in den Heteroring eintritt.

---

[1]) Die Angaben über die Siedepunkte der Methylindole sind der Arbeit von Kruber (Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2752. 1926) entnommen.

Das gleiche wurde seinerzeit auch für die Indene, Cumarone und Thionaphthene festgestellt. Worauf diese Erscheinung zurückzuführen ist, wurde bereits früher mehrfach dargelegt; es sei daher auf die damaligen Ausführungen verwiesen[1]).

Vergleicht man die spektrochemischen Konstanten des Indols mit denen des Pyrrols, so findet man ein ähnliches Verhältnis, wie es bei anderen, entsprechend gebauten bicyclischen Verbindungen und deren monocyclischen Stammsubstanzen besteht. Tabelle 6 gibt hierüber näheren Aufschluss.

Tabelle 6.

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ %	Literatur
[Cyclopentadien]	− 0·45	− 0·47	+ 2	− 4	Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3078. 1912.
[Inden]	+ 0·85	+ 0·90	+ 32	+ 35	Lieb. Ann. **415**, 115. 1918.
[Furan, *O*]	− 0·97	− 1·10	− 8	− 8	Lieb. Ann. **408**, 257. 1915.
[Cumaron, *O*]	+ 0·55	+ 0·59	+ 31	+ 35	Lieb. Ann. **408**, 261. 1915.
[Thiophen, *S*]	− 1·31	− 1·31	− 3	− 4	J. pr. Ch. [2] **108**, 324. 1924.
[Thionaphthen, *S*]	+ 0·60	+ 0·68	+ 38	+ 39	Lieb. Ann. **408**, 262. 1915.
[Pyrrol, *NH*]	− 0·46	− 0·49	− 2	− 3	Lieb. Ann. **437**, 40. 1924.
[Indol, *NH*]	+ 1·21	+ 1·30	+ 41	—	

Man sieht, wie die Anschweissung eines Benzolkerns in allen Fällen ungefähr die gleiche optische Wirkung hat, denn die Unterschiede zwischen den Depressionen der Stammsubstanzen und den

[1]) Lieb. Ann. **408**, 264 ff. 1915.

Exaltationen der bicyclischen Verbindungen weichen nicht allzu sehr von den Mittelwerten

1·60 1·71 38 42

ab. Inden, Cumaron und Thionaphthen stehen sich in ihrem spektrochemischen Verhalten nahe, und auch das Indol schliesst sich ihnen an, wenn man berücksichtigt, dass die grösseren Überschüsse im Brechungsvermögen durch die Restvalenzen des Stickstoffatoms bedingt sind. Noch stärker kommt der gleichartige Bau der vier bicyclischen Substanzen in der oben hervorgehobenen Tatsache zum Ausdruck, dass der Eintritt von Methyl weder in der einen, noch in der anderen Hälfte des Moleküls eine merkliche optische Wirkung hat. Das beweist, dass die Moleküle dieser Körper in Wirklichkeit nicht aus verschiedenen Hälften von besonderem Charakter bestehen, sondern einheitliche Gebilde von einem besonderen Sättigungsgrad darstellen, ähnlich wie dies seinerzeit für das Naphthalin und andere mehrkernige Kohlenwasserstoffe dargelegt wurde[1]).

Will man diesen Gedanken formelmässig zur Anschauung bringen, so kann man statt der gebräuchlichen Symbole I

I ⇄ II

(* $= CH_2$, O, S, NH) die unter II verzeichneten benutzen, die weniger die Vorstellung geschlossener Benzolkerne und Heteroringe erwecken. Dass in Wirklichkeit ein ständiger Wechsel zwischen diesen beiden Lagen der Doppelbindungen stattfinden wird, braucht kaum gesagt zu werden.

Experimenteller Teil.

Über die Herkunft oder Darstellung der untersuchten Präparate geben die Fussnoten der folgenden Tabellen Auskunft. Die I. G. Farbenindustrie AG., Werk Höchst, und die Firma Schimmel & Co. überliessen uns freundlichst Proben einer grösseren Zahl tertiärer Basen, desgleichen Herr O. Kruber, Duisburg-Meiderich, Präparate von Indol und dessen Homologen. Ihnen sowie Herrn Dr. Wolter, der verschiedene Kontrollbestimmungen ausführte, sagen wir unseren verbindlichsten Dank für die wertvolle Unterstützung.

Von sämtlichen Verbindungen war nur der p-Dimethylaminobenzoesäure-äthylester noch nicht in der Literatur beschrieben.

---

[1]) Vgl. Lieb. Ann. **430**, 243, 254, 260. 1923. **443**, 189. 1925.

Tabelle 7. Derivate des Dimethyl-

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	t^0	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t
1	Dimethylanilin[1]	$C_8H_{11}N^{III}F_3$	121·10	21·1	0·9558	1·55072	1·55737
2	*m*-Methyldimethylanilin[1]	$C_9H_{13}N^{III}F_3$	135·11	22·9	0·9387	1·54112	1·54752
3	*p*-Methyldimethylanilin[1]	$C_9H_{13}N^{III}F_3$	135·11	21·3	0·9359	1·53943	1·54583
4	*p*-Chlordimethylanilin[2]	$C_8H_{10}N^{III}ClF_3$	155·55	99·5	*1·0491*	*1·53245*	*1·53920*
5	*m*-Bromdimethylanilin[2]	$C_8H_{10}N^{III}BrF_3$	200·01	18·9	1·3625	1·59082	1·59838
				19·2	1·3505	1·58944	1·59711
				19·0	1·3652	1·59155	1·59911
6	*p*-Bromdimethylanilin[2]	$C_8H_{10}N^{III}BrF_3$	200·01	99·5	*1·3218*	*1·56024*	*1·56681*
7	*m*-Aminodimethylamin[3]	$C_8H_{12}N^IN^{III}F_3$	136·12	21·6	1·0482	1·60296	1·61100
8	*p*-Aminodimethylamin[4]	$C_8H_{12}N^IN^{III}F_3$	136·12	57·2	*1·0073*[6]	*1·57284*	*1·58035*
				57·0	*1·0075*	*1·57147*	*1·57907*
9	*o*-Methyldimethylanilin[1]	$C_9H_{13}N^{III}F_3$	135·11	24·7	0·9247	1·51902	1·52438
10	2, 5-Dimethyldimethylanilin[2]	$C_{10}H_{15}N^{III}F_3$	149·14	19·7	0·9179	1·51773	1·52279
11	*o*-Methoxydimethylanilin[2]	$C_9H_{13}O^<N^{III}F_3$	151·12	19·2	1·0184	1·53617	1·54184
12	*o*-Chlordimethylanilin[2]	$C_8H_{10}N^{III}ClF_3$	155·55	21·3	1·1052	1·54554	1·55137
13	2, 5-Dichlordimethylanilin[2]	$C_8H_9N^{III}Cl_2F_3$	190·00	20·7	1·2416	1·56399	1·57035
14	*o*-Aminodimethylanilin[5]	$C_8H_{12}N^IN^{III}F_3$	136·12	17·4	1·0154	1·56314	1·56960
				17·1	1·0154	1·56278	1·56923

Tabelle 8. Derivate des Anilins

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	t^0	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t
1	*o*-Aminobenzoesäuremethylester[9]	$C_8H_9O^<O''N^IF_3$	151·08	19·6	1·1672	1·57355	1·58212
				17·5	1·1695	1·57590	1·58446
2	*o*-Methylaminobenzoesäure-methylester[9]	$C_9H_{11}O^<O''N^{II}F_3$	165·10	20·3	1·1295	1·57064	1·57994
3	*o*-Benzylaminobenzoesäure-methylester[10]	$C_{15}H_{15}O^<O''N^{II}F_6$	241·13	99·7	*1·0810*	*1·56816*	*1·57645*
				99·6	*1·0816*	*1·56925*	*1·57763*
				99·6	*1·0815*	*1·56843*	*1·57672*
4	*o*-Dimethylaminobenzoesäure-methylester[11]	$C_{10}H_{13}O^<O''N^{III}F_3$	179·11	18·4	1·0971	1·55051	1·55770

[1]) Käufliches Präparat. [2]) Präparat von der I. G. Farbenindustrie AG., Werk Höchst. [4]) Aus dem Sulfat; vom Werk Höchst. [5]) Nach PINNOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1668. rechnet. [7]) Vgl. LEY und PFEIFFER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 371. 1921. [8]) Über das der I. G. Farbenindustrie AG., Werk Höchst. [10]) Präparat von der Firma Schimmel & Co. 1904. [12]) Vgl. O. SCHMIDT, Z. physikal. Ch. 58, 524f. 1907. Über Anthranilsäureäthylester

anilins ohne aktive Konjugation.

n_β^t	n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
1·57529	—	39·18	40·41	39·48	40·81	1·00	1·47	1·56	—	+ 1·23	+ 1·33	+ 0·47	—[7]
1·56393	—	43·78	45·23	44·10	45·68	1·07	1·58	1·67	—	+ 1·45	+ 1·58	+ 0·51	—[7]
1·56249	—	43·78	45·25	44·10	45·70	1·07	1·60	1·67	—	+ 1·47	+ 1·60	+ 0·53	—[7]
1·55663	—	44·02	*45·98*	44·35	*46·46*	1·08	*1·72*	1·70	—	+ *1·96*	+ *2·11*	+ *0·64*	—
1·61877	—	46·78	49·59	47·12	50·11	1·17	1·89	1·85	—	+ 2·81	+ 2·99	+ 0·72	—
1·61645	—		49·94		50·47		1·84		—	+ 3·16	+ 3·35	+ 0·67	—
1·61859	—		49·55		50·05		1·82		—	+ 2·77	+ 2·93	+ 0·65[8]	—
1·58604	—	46·78	*48·94*	47·12	*49·42*	1·17	*1·84*	1·85	—	+ *2·16*	+ *2·30*	+ *0·67*	—
1·63187	1·64992	42·59	44·60	42·90	45·08	1·08	1·71	1·67	2·76	+ 2·01	+ 2·18	+ 0·63	+ 1·09
1·60128	—	42·59	*44·52*	42·90	*44·99*	1·08	*1·79*	1·67	—	+ *1·93*	+ *2·09*	+ *0·71*	—
1·59949	—		*44·42*		*44·90*		*1·77*		—	+ *1·83*	+ *2·00*	+ *0·69*	—
1·53745	—	43·78	44·35	44·10	44·74	1·07	1·32	1·67	—	+ 0·57	+ 0·64	+ 0·25	—[7]
1·53567	—	48·38	49·21	48·72	49·62	1·14	1·43	1·79	—	+ 0·85	+ 0·90	+ 0·29	—
1·55683	—	45·40	46·28	45·74	46·69	1·08	1·48	1·69	—	+ 0·88	+ 0·95	+ 0·40	—
1·56605	—	44·02	44·54	44·35	44·93	1·08	1·37	1·70	—	+ 0·52	+ 0·58	+ 0·29	—[7]
1·58590	—	44·87	49·76	49·22	50·23	1·17	1·58	1·83	—	+ 0·91	+ 1·01	+ 0·41	—
1·58613	1·60141	42·59	43·55	42·90	43·96	1·08	1·45	1·67	2·40	+ 0·96	+ 1·06	+ 0·37	+ 0·73
1·58578	1·60114		43·52		43·93		1·46		2·41	+ 0·93	+ 1·03	+ 0·38	+ 0·74

mit aktiver Konjugation.

n_β^t	n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
1·60577	1·63182	40·33	42·68	40·62	43·21	0·95	1·95	1·50	3·48	+ 2·35	+ 2·59	+ 1·00	+ 1·98[12]
1·60836	1·63455		42·74		43·26		1·95		3·49	+ 2·41	+ 2·64	+ 1·00	+ 1·99
1·60739	1·63069	45·09	48·00	45·41	48·64	1·04	2·50	1·64	4·05	+ 2·91	+ 3·23	+ 1·46	+ 2·41[12]
1·60008	—	69·00	*72·99*	69·52	*73·86*	1·70	*3·33*	2·70	—	+ *3·99*	+ *4·34*	+ *1·63*	—
1·60133	—		*73·07*		*73·95*		*3·34*		—	+ *4·07*	+ *4·43*	+ *1·64*	—
1·60025	—		*72·99*		*73·86*		*3·31*		—	+ *3·99*	+ *4·34*	+ *1·61*	—
1·57734	—	50·02	52·05	50·37	52·61	1·16	2·08	1·82	—	+ 2·03	+ 2·24	+ 0·92	—

[3]) Nach JAUBERT, Bl. Soc. chim France [3] **21**, 20. 1899. (Dargestellt von Herrn BERSCH.)
1899) und BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1905. 1899). [6]) Aus $d_4^{60\cdot2} = 1{\cdot}0046$ be-
Jodmethylat gereinigtes Präparat. Bestimmungen von Herrn Dr. WOLTER. [9]) Präparat von
[11]) Aus N-Methyl-anthranilsäure nach WILLSTÄTTER und KAHN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 408.
vgl. Z. physikal. Ch. **58**, 524, 526f. 1907.

Tabelle 8

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	t°	d_4^t	n_{α}^t	n_{He}^t
5	*m*-Dimethylaminobenzoesäure-methylester[1]	$C_{10}H_{13}O^{<}O''N^{III}F_3$	179·11	21·0	1·1000	1·55314	1·56040
				21·0	1·0985	1·55314	1·56040
6	*p*-Dimethylaminobenzoesäure-äthylester	$C_{11}H_{15}O^{<}O''N^{III}F_3$	193·13	99·7	*1·0099*	*1·53532*	*1·54402*
7	*o*-Aminoacetophenon[2]	$C_8H_9O''N^{I}F_3$	135·08	25·1	1·1123	1·59511	1·60570
9	*p*-Dimethylaminobenzaldehyd[3]	$C_9H_{11}O''N^{III}F_3$	149·10	99·9	*1·0254*	*1·60781*	*1·62352*
				99·9	*1·0261*	*1·60861*	*1·62414*

Tabelle 9.

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	t°	d_4^t	n_{α}^t	n_{He}^t
3	Picolinsäureäthylester[5]	$C_8H_9O^{<}O''C{-}N{=}C F_2$	151·08	20·0	1·1191	1·50235	1·50688
4	Nicotinsäureäthylester[6]	$C_8H_9O^{<}O''C{-}N{=}C F_2$	151·08	20·0	1·1082	1·49509	1·49944
5	Chinolinsäurediäthylester[7]	$C_{11}H_{13}O_2^{<}O_2''C{-}N{=}C F_2$	233·12	20·2	1·1581	1·49237	1·49633
7	Stilbazol[8]	$C_{13}H_{11}C{-}N{=}C F_5$	181·10	100·0	*1·0147*	*1·62514*	*1·63803*
8	*α*-Aminopyridin[9]	$C_5H_6N^{I}C{-}N{=}C F_2$	94·07	64·5	*1·0702*	*1·56552*	*1·57308*
				77·2	*1·0645*	*1·56206*	*1·56929*
9	*α*-Methylaminopyridin[10]	$C_6H_8N^{II}C{-}N{=}C F_2$	108·08	17·7	1·0707	1·56960	1·57693
10	*α*-Dimethylaminopyridin[10]	$C_7H_{10}N^{III}C{-}N{=}C F_2$	122·10	17·7	1·0192	1·55545	1·56277
11	*N*-Methyl-*α*-pyridonimid[10]	$C_6H_8N^{III}H{-}N{=}C F_2$	108·08	19·8	1·0806	1·60194	1·61226
				17·1	1·0881	1·60103	1·61098

Tabelle 10.

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	t°	d_4^t	n_{α}^t	n_{He}^t
1	Indol	$C_8H_7N^{II}F_4$	117·07	56·7	*1·0718*	*1·60440*	*1·61239*
2	2-Methylindol[12]	$C_9H_9N^{II}F_4$	131·08	78·4	*1·0325*	*1·58734*	*1·59481*
3	3-Methylindol[12]	$C_9H_9N^{II}F_4$	131·08	99·6	*1·0030*	*1·56661*	*1·57375*
4	5-Methylindol[12]	$C_9H_9N^{II}F_4$	131·08	78·3	*1·0202*	*1·57728*	*1·58453*
5	7-Methylindol[12]	$C_9H_9N^{II}F_4$	131·08	99·6	*1·0202*	*1·57599*	*1·58316*

[1]) Nach CUMMING, Chem. Ztrblt. **1906**, II, 1007. Das Rohprodukt wurde durch Behandlung [3]) Präparat von der I. G. Farbenindustrie AG., Werk Höchst. [4]) Bestimmungen von Herrn möglich war. [5]) Aus Picolinsäure nach ENGLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 1784. 1894. ENGLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 1788. 1894. [8]) Nach BAURATH, Ber. Dtsch. chem. Ges. I, 1065. [10]) Nach TSCHITSCHIBABIN, R. A. KONOWALOWA und A. A. KONOWALOWA, Ber. von der Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich.

(Fortsetzung).

n_β^t	n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
1·58009	—	50·02	52·12	50·37	52·68	1·16	2·08	1·82	—	+ 2·10	+ 2·31	+ 0·92	—
1·58018	—		52·19		52·75		2·09		—	+ 2·17	+ 2·38	+ 0·93	—
1·56829	—	54·62	59·57	54·99	60·37	1·23	3·02	1·94	—	+ 4·95	+ 5·38	+ 1·79	—
1·63764	1·66319	38·69	41·27	38·98	41·87	0·93	2·36	1·48	3·73	+ 2·58	+ 2·89	+ 1·43	+ 2·25
1·67151	—	43·79	*50·27*	44·11	*51·31*	1·08	*4·14*	1·69	—	+ *6·48*	+ *7·20*	+ *3·06*	—
—	—		*50·29*		*51·31*		—		—	+ *6·50*	+ *7·20*	—	— [4]

Pyridinderivate.

n_β^t	n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
1·51803	1·52784	40·37	39·86	40·66	40·17	0·91	1·05	1·46	1·70	— 0·51	— 0·49	+ 0·14	+ 0·24
1·51034	1·51963	40·37	39·76	40·66	40·06	0·91	1·04	1·46	1·66	— 0·61	— 0·60	+ 0·13	+ 0·20
1·50621	—	55·80	55·93	56·17	56·31	1·14	1·33	1·84	—	+ 0·13	+ 0·14	+ 0·19	—
1·67431	—	55·84	*63·11*	56·30	*64·15*	1·42	*3·90*	2·30	—	+ 7·27	+ *7·85*	+ *2·48*	—
1·59199	—	28·33	*28·65*	28·58	*28·97*	0·76	*1·09*	1·19	—	+ *0·32*	+ *0·39*	+ *0·33*	—
1·58798	—		*28·66*		*28·96*		*1·08*			+ *0·33*	+ *0·38*	+ *0·32*	
1·59635	1·61552	33·09	33·10	33·37	33·45	0·85	1·26	1·34	2·15	+ 0·01	+ 0·08	+ 0·41	+ 0·81 [11]
1·58190	1·60080	38·02	38·48	38·33	38·90	0·97	1·50	1·52	2·55	+ 0·46	+ 0·57	+ 0·53	+ 1·03
1·63381	—	32·43	34·31	32·68	34·78	0·83	1·45	1·29	—	+ 1·88	+ 2·10	+ 0·62	—
1·63643	1·65865		34·03		34·48		1·60		2·58	+ 1·60	+ 1·80	+ 0·77	+ 1·29 [11]

Indole.

n_β^t	n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
1·63279	—	36·17	*37·59*	36·47	*37·99*	1·00	*1·41*	1·57	—	+ *1·42*	+ *1·52*	+ *0·41*	—
1·61426	—	40·77	*42·68*	41·09	*43·13*	1·07	*1·58*	1·69	—	+ *1·91*	+ *2·04*	+ *0·51*	—
1·59230	—	40·77	*42·67*	41·09	*43·11*	1·07	*1·57*	1·69	—	+ *1·90*	+ *2·02*	+ *0·50*	—
1·60331	—	40·77	*42·59*	41·09	*43·03*	1·07	*1·56*	1·69	—	+ *1·82*	+ *1·94*	+ *0·49*	—
1·60160	*1·61863*	40·77	*42·52*	41·09	*42·95*	1·07	*1·53*	1·69	*2·53*	+ *1·75*	+ *1·86*	+ *0·46*	+ *0·84*

mit Essigsäureanhydrid von beigemengtem Monomethylderivat befreit. [2]) Sammlungspräparat. Dr. WOLTER. Dieses Präparat war so stark gelb gefärbt, dass die Ablesung der Linie H_β nicht [6]) Aus Nicotinsäure nach POLLACK, Monatsh. Ch. **16**, 46. 1895. [7]) Aus Chinolinsäure nach **20**, 2719. 1887. **21**, 818. 1888. [9]) Nach TSCHITSCHIBABIN und SEIDE, Chem. Ztrblt. **1915**, Dtsch. chem. Ges. **54**, 814. 1921. [11]) Bestimmungen von Herrn Dr. WOLTER. [12]) Präparat

Man erhielt ihn durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende Lösung der reinen Säure in absolutem Alkohol. Zur Reinigung destillierte man das feste Produkt zunächst im Vakuum, wobei es unter 14 mm Druck bei 190° bis 191° überging. Das erstarrte Destillat war schwach gelblich gefärbt; nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol war der Körper rein weiss. Schmp. 65°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

0·1032 g Substanz: 6·8 cm³ N (22°, 752 mm). — $C_{11}H_{13}O_2N$. Ber. N 7·3. Gef. N 7·3.

Wie bereits erwähnt, wurde das m-Bromdimethylanilin, das auffallende Werte geliefert hatte, in sein Jodmethylat verwandelt, das den in der Literatur[1]) angegebenen Schmp. 201° zeigte. Durch Überhitzung des Salzes erhielt man die Base als vollkommen farbloses Öl, das unter 11 mm Druck konstant bei 128° überging und sich auch bei der Analyse als rein erwies.

0·1269 g Substanz: 0·1189 g $AgBr$. — $C_8H_{10}NBr$. Ber. Br 40·0. Gef. Br 39·9[2]).

Das spektrochemische Beobachtungsmaterial ist in den Tabellen 7 bis 10 zusammengestellt. Die Dichten sind wie üblich auf den luftleeren Raum bezogen.

Zusammenfassung.

1. Die Regel, dass die ortho-Derivate von NN-Dialkylanilinen niedrigere Molrefraktionen und -dispersionen besitzen als die Ortsisomeren, wurde durch weitere Beispiele bestätigt. Die Unterschiede sind so gross, dass die ortho-Verbindungen an ihren optischen Konstanten als solche erkannt werden können.

2. Von den Substitutionsprodukten des Anilins und der N-Alkylaniline mit einer aktiven Konjugation im Molekül haben die para-Derivate die höchsten Exaltationen. Auch diese Regel kann für Strukturbestimmungen dienen.

3. Hydroxyl und Alkoxyle einerseits, Amino- und Alkylaminogruppen andererseits haben gemeinsam, dass sie als endständige Substituenten eines konjugierten Systems dessen exaltierende Wirkung steigern, jedoch ist der Einfluss der basischen Gruppen weit stärker.

---

[1]) Wurster und Scheibe, Ber. Dtsch. chem. Ges. 12, 1819. 1879. [2]) Analyse von Herrn Dr. Wolter.

4. Die starken Depressionen des Brechungsvermögens, die das Pyridin, ähnlich wie andere Heterocyclen, aufweist, werden durch Substituenten, die eine aktive Konjugation schaffen, aufgehoben oder in Exaltationen verwandelt, was gleichfalls im Einklang mit dem Verhalten der anderen, daraufhin untersuchten Heterocyclene steht.

5. Die von Tschitschibabin für das Methyl-α-pyridonimid aufgestellte Strukturformel wurde durch die spektrochemische Untersuchung bestätigt.

6. Eine Arbeit von Yamaguchi, die unter anderem Angaben über das spektrochemische Verhalten hydrierter Chinoline enthält, wurde besprochen und in einigen Punkten berichtigt.

7. Die Untersuchung des Indols und einiger seiner Methylderivate ergab, dass sich diese Verbindungen in ihrem optischen Verhalten eng an die Indene, Cumarone und Thionaphthene anschliessen. Die Moleküle aller dieser Substanzen bestehen nicht aus verschiedenartigen Hälften, sondern bilden einheitliche Ringsysteme.

Marburg, Chemisches Institut.

Die Löslichkeit von Säuren in Salzlösungen. II.

Die Löslichkeit der Benzoesäure und der Aktivitätskoeffizient ihrer Moleküle in wässerigen Benzoatlösungen.

Von

Erik Larsson.

(Eingegangen am 8. 4. 30.)

Es werden die Löslichkeiten der Benzoesäure bei 18° C in bis 1 mol. Natriumbenzoat- und bis $^1/_4$ mol. Kaliumbenzoatlösungen bestimmt. Daraus wird der Aktivitätskoeffizient der Säuremoleküle in diesen Lösungen berechnet. Weiter wird die Dissoziationskonstante der Säure in Wasser ermittelt.

1. In einer früheren Arbeit[1]) habe ich die Löslichkeit einiger schwerlöslicher schwacher Säuren in den verdünnten Lösungen der Salze einiger anderer ebenfalls schwacher Säuren auf Grund der Theorie der vollständigen elektrolytischen Ionisation der starken Elektrolyte theoretisch und experimentell behandelt. Für eine der untersuchten Säuren (Benzoesäure) wurden die Löslichkeiten in bis 1 mol. Lösungen von den Natriumsalzen der Monochloressigsäure, Ameisensäure und Essigsäure bestimmt. Es zeigte sich, dass man die Löslichkeiten der Säure in diesen Salzlösungen berechnen konnte, ohne die Aktivitätskoeffizienten der in den Lösungen vorkommenden Ionen und Moleküle einführen zu müssen.

Eine Annahme über den Zusammenhang zwischen dem Aktivitätskoeffizienten eines Anions und des ihm entsprechenden Säuremoleküls führte dazu, dass der Aktivitätskoeffizient der Benzoesäuremoleküle in den genannten Salzlösungen gleich oder wenigstens nahe gleich Eins sei. Es ist wahrscheinlich, dass dies dadurch bewirkt wird, dass einige Ionen in den Lösungen die Aktivität der Benzoesäuremoleküle erhöhen, während andere Ionen die Aktivität gleichviel vermindern. Die Konzentration der neutralen Moleküle in den Lösungen ist so klein, dass diese kaum die Aktivität der Benzoesäuremoleküle beeinflussen können. Wenn die zu lösende Salzlösung eine Benzoatlösung oder eine Lösung des Salzes einer starken Base mit einer starken Säure ist, wird die Wahrscheinlichkeit für eine solche Kompensation vermindert, indem die Lösung nicht mehr zwei Salze, sondern nur ein

[1]) E. Larsson, Z. physikal. Ch. **127**, 233. 1927.

Salz enthält. Aus der Löslichkeit kann man wie vorher die Wirkung des Salzes auf die Aktivität berechnen. Man braucht aber hier keine Annahme über den Zusammenhang zwischen dem Aktivitätskoeffizienten des Ions und des Moleküls einer Säure einzuführen.

2. In dieser Arbeit wird die Aktivität der Benzoesäuremoleküle in Natrium- und Kaliumbenzoatlösungen studiert. In weiteren folgenden Abhandlungen wird das entsprechende Problem zuerst in Natrium- und Kaliumchloridlösungen, dann in Lösungen von anderen Salzen zwischen starken Säuren und starken Basen wie Chloriden, Nitraten, Dichloracetaten usw. der Alkali- und Erdalkalimetalle behandelt.

Theoretischer Teil.

3. Die Löslichkeit l einer schwachen einbasischen Säure HB in der a-normalen Lösung ihres Salzes MB mit einer starken Base MOH kann nach den beiden folgenden Gleichungen (1) und (2) berechnet werden:

$$y\,(a + y) f_H f_B = L \tag{1}$$

$$l = \frac{L}{K_B f_{HB}} + y = \frac{b}{f_{HB}} + y \tag{2}$$

Es sind die folgenden Bezeichnungen verwendet:

K_B = die Dissoziationskonstante der schwerlöslichen Säure HB,
a = die Konzentration des Salzes MB,
b = die Aktivität des undissoziierten Teils der Säure HB; diese kann in salzfreier Lösung annähernd gleich der Konzentration gesetzt werden,
y = die Wasserstoffionenkonzentration,
$L = bK_B$ = das Produkt der Aktivitäten der Ionen H^+ und B^- in gesättigter Lösung,
f_X = der Aktivitätskoeffizient von X.

Das erste Glied der rechten Seite von (2) gibt uns die Konzentration der undissoziierten Säuremoleküle in der Salzlösung. Das zweite Glied y zeigt uns, wieviel von der aufgelösten Säure dissoziiert ist. y wird natürlich kleiner, je grösser die Salzkonzentration a wird. Bei hinreichend hohen Salzkonzentrationen kann man sogar y vernachlässigen, so dass man

$$l = \frac{L}{K_B f_{HB}} = \frac{b}{f_{HB}} \tag{3}$$

erhält. In Fällen, wo dies nicht angängig ist, berechnet man y aus (1) und setzt den Wert in (2) ein:

$$l = \frac{b}{f_{HB}} + \frac{a}{2}\sqrt{1 + \frac{4L}{a^2 f_H f_B}} - \frac{a}{2} \tag{4}$$

Diese Formel kann oft angenähert

$$l = \frac{b}{f_{HB}} + \frac{L}{a f_H f_B} \tag{5}$$

geschrieben werden.

Die Formeln (4) und (5) können natürlicherweise aus den in der früheren Arbeit[1]) abgeleiteten Formeln (19) und (20) hergeleitet werden, die für den allgemeineren Fall, die Löslichkeit der Säure HB in einer Lösung des Salzes einer anderen Säure, gelten. Man hat nur die Dissoziationskonstante der leichtlöslichen Säure gleich Null zu setzen. Mit den Formeln erhält man aber die Gesamtkonzentration $[HB]+[B]$ der Säure HB. Um unser l zu erhalten, hat man von dieser Summe die Konzentration a des Salzes MB abzuziehen.

4. Die Gleichung (3) kann zur Ermittlung von f_{HB} der Säuremoleküle in einer MB-Salzlösung verwendet werden, wenn man die Löslichkeit der Säure bestimmt hat. Die notwendigen Werte für L, K_B oder b können aus der Löslichkeit der Säure in reinem Wasser und den Leitfähigkeiten ihrer wässerigen Lösungen ermittelt werden.

Etwas komplizierter wird die Berechnung von f_{HB}, wenn y so gross ist, dass die Gleichungen (4) oder (5) verwendet werden müssen, denn da muss man auch f_H und f_B oder wenigstens das Produkt $f_H f_B$ kennen. Im allgemeinen sind diese Grössen in der Salzlösung unbekannt. Wenn man sie nicht in irgendeiner Weise bestimmen will oder kann, so muss man ihre Werte schätzen, soweit man nicht vorzieht, f_H und f_B beide gleich Eins zu setzen. Hierdurch wird eine Unsicherheit in die berechneten f_{HB}-Werte eingeführt, die grösser ist, je grösser y ist. Mit steigender Salzkonzentration wird sie kleiner und verliert schliesslich an Bedeutung, wenn man in ein a-Gebiet kommt, worin (3) anwendbar ist.

5. In den Tabellen 1 und 2 habe ich die Löslichkeiten der Benzoesäure in Lösungen von Natrium- und Kaliumbenzoat zusammengestellt. Aus ihnen sind die Aktivitätskoeffizienten der Benzoesäuremoleküle in diesen Lösungen berechnet. Die Zahlen gelten für 18° C. Die Untersuchung konnte nur in bis etwa $^1/_4$ mol. Kaliumbenzoatlösungen ausgeführt werden, weil bei höheren Konzentrationen ein saures Benzoat ausfiel.

[1]) Loc. cit., S. 240.

Tabelle 1. Benzoesäure in Natriumbenzoatlösungen.

[NaB]	l	[HB]	f_{HB}	f_{HB} (ber.)	k	k_1
0·01032	0·02185	0·02173	0·987	0·996	— 1·3	— 0·6
0·1032	0·02266	0·02265	0·947	0·959	— 0·5	— 0·23
0·2325	0·02383	0·02383	0·900	0·907	— 0·429	— 0·197
0·465	0·02638	0·02638	0·813	0·814	— 0·401	— 0·193
0·500	0·0268	0·0268	0·800	0·800	— 0·400	— 0·194
0·698	0·02946	0·02946	0·724	0·721	— 0·395	— 0·201
0·930	0·0341	0·0341	0·628	0·628	— 0·400	— 0·217
1·000	0·0351	0·0351	0·611	0·600	— 0·389	— 0·214

Tabelle 2. Benzoesäure in Kaliumbenzoatlösungen.

[KB]	l	[HB]	f_{HB}	k	k_1
0·0466	0·02243	0·02241	0·957	— 0·9	— 0·22
0·0932	0·02280	0·02279	0·948	— 0·56	— 0·25
0·233	0·02433	0·02433	0·881	— 0·51	— 0·24

Die Löslichkeit der Benzoesäure in reinem Wasser bei 18° C ist als Mittel einer grossen Anzahl mit verschiedenen Säurepräparaten zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Bestimmungen zu 0·02262 Mol/Liter gefunden. Aus der Leitfähigkeit der wässerigen Benzoesäurelösungen bei 18° C wurde hergeleitet, dass die Säure in gesättigter Lösung zu 5·2% dissoziiert ist. Die Konzentration und Aktivität b der undissoziierten Säuremoleküle in der gesättigten Wasserlösung wird damit 0·02144. Mit $K_B = 5{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$ wird $L = 1{\cdot}26 \cdot 10^{-6}$.

In der dritten Kolumne der beiden Tabellen 1 und 2 habe ich $[HB] = l - y$ angegeben. Für $a = 0{\cdot}1$ wurde y nach (1) mit $f_H = f_B = 1$ berechnet. Bei den höheren Benzoatkonzentrationen wurde y vernachlässigt, da sein Wert kleiner als 0·00001 ist. In 0·01 mol. Benzoatlösung, die mit Benzoesäure gesättigt ist, hat man $y = 0{\cdot}00013$, wenn man $f_H = f_B = 1$ setzt. Hätten wir die Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions und des Benzoations z. B. nach der Formel von Debye und Hückel[1]) geschätzt:

$$\log f_H = \log f_B = -0{\cdot}50 \sqrt{0{\cdot}01} = -0{\cdot}05 \quad (6)$$

würden wir $y = 0{\cdot}00016$ erhalten. Der Unterschied zwischen diesen beiden y-Werten ist ohne Bedeutung, da er nur einer Differenz von etwa $1^0/_{00}$ für $l - y$ und damit für f_{HB} entspricht, die unterhalb der Versuchsfehler liegt.

[1]) P. Debye und E. Hückel, Physikal. Z. 24, 193. 1923.

6. Die in den beiden letzten Kolumnen stehenden Werte sind mit den Formeln

$$f_{HB} = 1 + ka \quad (7a)$$

$$\log f_{HB} = k_1 a \quad (7b)$$

errechnet. Die Konstanz von k und k_1 ist etwa gleich gut. Bei den höheren Natriumbenzoatkonzentrationen hat man $k = -0{\cdot}40$ und $k_1 = -0{\cdot}21$ zu setzen. Die unter f_{HB} (ber.) stehenden Werte sind mit (7a) errechnet. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werten ist vorzüglich.

7. In einer auf schwedisch veröffentlichten Arbeit[1]) habe ich die Aktivitätskoeffizienten der Essigsäuremoleküle in verschiedenen Salzlösungen durch Verteilung der Säure zwischen den Salzlösungen und Äther bestimmt. Es wurde gefunden, dass der Aktivitätskoeffizient in Natriumacetatlösungen von ziemlich hoher Konzentration nahezu Eins war. In einer 1 mol. Lösung war $f_{HB} = 0{\cdot}98$ bei 18° C. Aus den von McBain und Kam[2]) ausgeführten Destillationsversuchen von Natriumacetat-Essigsäurelösungen bei etwa 100° C wurde f_{HB} in 1 mol. Lösung zu 1·01 berechnet. Die Wirkung des Natriumacetats auf die Aktivität der Essigsäuremoleküle ist somit klein, was sehr interessant ist, wenn man die grosse Wirkung des Natriumbenzoats auf die Aktivität der Benzoesäuremoleküle in Betracht zieht. In 1 mol. Natriumbenzoatlösung ist ja f_{HB} der Benzoesäuremoleküle 0·61. Eine solche grosse Wirkung kommt nicht nur in der Kombination Natriumbenzoat-Benzoesäure vor. Wir finden sie auch in den Kombinationen Natriumsalicylat-Salicylsäure und Kaliumhippurat-Hippursäure, wie aus den Messungen von C. Hoitsema[3]) hergeleitet werden kann.

Auf die Ursache der die Löslichkeit erhöhenden Wirkung eines Salzes auf die eine schwerlösliche Säure werde ich in einer späteren Arbeit eingehen, nachdem ein grösseres experimentelles Material gesammelt worden ist.

Experimenteller Teil.

8. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden bei $18{\cdot}0 \pm 0{\cdot}02°$ C ausgeführt. Flaschen aus Jenaer Glas mit eingeschliffenen Stopfen wurden mit der Salzlösung und der Säure im Überschuss beschickt. Nachdem über den Stopfen Gummikappen gestülpt waren, wurden die Flaschen mit Metallklammern an eine in dem Thermostaten eingebaute rotie-

---

[1]) E. Larsson, Svensk kemisk Tidskrift **41**, 130. 1928. [2]) J. W. McBain und J. Kam, J. chem. Soc. London **115**, 1332. 1919. [3]) C. Hoitsema, Z. physikal. Ch. **27**, 312. 1898.

rende Welle festgesetzt. In Zwischenräumen von etwa 24 Stunden wurde eine filtrierte Menge Lösung herausgenommen und titriert. Die Titration wurde mit 0·02 norm. Barytlauge ausgeführt. Als Indicator wurde Phenolphthalein verwendet. Der Versuch wurde so lange fortgesetzt, bis die Titrationsacidität der Lösung einen konstanten Wert erreicht hatte. Die in den Tabellen angeführten Löslichkeiten sind Mittelwerte von mindestens zwei voneinander unabhängigen Bestimmungen, die höchstens mit etwa 0·5% voneinander abwichen.

Die verwendete Benzoesäure war von Kahlbaum bezogen. Sie wurde aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol umkristallisiert, bis die Löslichkeit in Wasser bei erneuter Umkristallisation nicht verändert wurde. Dafür waren drei Umkristallisationen erforderlich. Die für die Löslichkeitsbestimmungen verwendeten Salzlösungen wurden durch Verdünnung von etwa 1 mol. Stammlösungen von Natrium- und Kaliumbenzoat erhalten. Diese Stammlösungen wurden aus reiner Benzoesäure und Natriumcarbonat (Kahlbaum zur Analyse) bzw. Kaliumcarbonat (Merck zur Analyse) im Unterschuss bereitet. Die Kohlensäure wurde durch Kochen der sauren Lösungen verjagt. Die Salzkonzentration wurde durch Natrium- bzw. Kaliumbestimmung ermittelt.

Nach dem Abschluss eines Versuchs wurde die Bodensubstanz mikroskopisch oder analytisch untersucht, um festzustellen, dass sie keine Veränderung erlitten hatte. Ich wollte gern die Löslichkeit in noch stärkeren Salzlösungen als die hier verwendeten bestimmen. Dies war aber unmöglich, weil saure Benzoate in der Bodenphase auftraten.

Die Resultate der Löslichkeitsbestimmung sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Die Konzentrationen sind in Mol/Liter angegeben.

9. Um Werte für b und K_B zu erhalten, wurden die Leitfähigkeiten von reinen Benzoesäurelösungen bei 18° C gemessen. Das Resultat geht aus der Tabelle 3 hervor.

Die erste Kolumne der Tabelle gibt die Konzentration (c) der gemessenen Lösungen an. Danach folgt in der zweiten Kolumne die gefundene molekulare Leitfähigkeit (μ_c). Jede Lösung wurde für sich durch Einwägen bereitet. Die Eigenleitfähigkeit des Wassers ($\varkappa = 0{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$) wurde bei der Berechnung von μ_c nicht berücksichtigt. Der Dissoziationsgrad α wurde durch Division von $\frac{\mu_c}{\mu_0}$ mit $\frac{\mu_c}{\mu_0}$ einer $c\alpha$ norm.

Tabelle 3. **Leitfähigkeit und Dissoziationskonstante der Benzoesäure bei 18° C.**

C	μ_c	$\frac{\mu_c}{\mu_0}$	α	C_{Ion}	$-\log K'_B$	$-\log K_B$ (D.-H.)	$-\log K_B$ (Bj.)
0·01	25·8	0.0752	0·0757	0·000757	4·208	4·236	4·244
0·005	36·0	0·1050	0·1056	0·000528	4·205	4·228	4·237
0·0025	48·8	0·1423	0·1429	0·000357	4·225	4·244	4·253
0·00125	67·5	0·1968	0·1974	0·000247	4·217	4·232	4·242
—	343[1]	—	—	—	—	—	—
					Mittel:	4·235	4·244

Salzsäure erhalten[2]). $-\log K'_B$ in der sechsten Kolumne ist mit

$$K'_B = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \tag{8}$$

berechnet. Der wahre Dissoziationsexponent $-\log K_B$ wird aus $-\log K'_B$ nach

$$-\log K_B = -\log K'_B - \log f_H - \log f_B \tag{9}$$

berechnet. Die Werte für $-\log f_H$ und $-\log f_B$ habe ich teils nach der Formel von Debye und Hückel

$$-\log f_H = -\log f_B = 0{\cdot}5\,\sqrt{c_{Ion}} \tag{10}$$

teils mit Bjerrums[2]) Formel

$$\log f_H = \log f_B = -0{\cdot}2\,\sqrt[3]{c_{Ion}} \tag{11}$$

berechnet. Das Resultat dieser Berechnungen geht aus den beiden letzten Kolumnen der Tabelle hervor. Es wurde als Mittelwert nach Debye und Hückel $-\log K_B = 4{\cdot}235$ und nach Bjerrum $-\log K_B = 4{\cdot}244$ erhalten.

Schliesslich habe ich die Spannung π der Kette

$\overset{+}{Pt}$	Chinhydron, *Na*-Benzoat, Benzoesäure 0·01 norm. 0·01 norm.	*KCl*, *HgCl* 3·5 norm. fest	$\overset{-}{Hg}$

bei 18° C gemessen. Es wurde $\pi = 0{\cdot}2100$ gefunden. Nach Hendersons Formel berechnet man das Diffusionspotential der Kette zu 0·0011 Volt, das zu der gemessenen Spannung addiert werden soll. Man erhält da den korrigierten Wert $\pi = 0{\cdot}2111$ Volt. Mit

$$-\log a_H = \frac{0{\cdot}4525 - \pi}{0{\cdot}0577} \tag{12}$$

[1]) Aus der Leitfähigkeit des Natriumsalzes bei 18° ermittelt. [2]) Vgl. Bjerrum, Z. Elektrochem. **24**, 321. 1918.

berechnen wir $-\log a_H = 4{\cdot}183$. a_H ist die Wasserstoffionenaktivität. Die Konstante der Formel (12) wurde mittels einer Lösung von 0·01 norm. HCl + 0·09 norm. KCl bestimmt, für die nach N. BJERRUM und A. UNMACK[1]) $-\log a_H = 2{\cdot}071$ gesetzt wurde. Um aus dem gemessenen $-\log a_H$ die Grösse $-\log K_B$ zu erhalten, haben wir dazu $-\log f_B$ zu addieren. Wir erhalten da

$$-\log K = 4{\cdot}233 \text{ (Debye und Hückel)},$$

$$-\log K = 4{\cdot}226 \text{ (Bjerrum)},$$

je nachdem wir f_B nach (10) oder (11) berechnen.

Wir haben somit vier Werte für $-\log K_B$ erhalten. Da es nicht möglich ist, den einen oder anderen vorzuziehen, habe ich als wahrscheinlichen Wert das Mittel $-\log K_B = 4{\cdot}23$ gewählt, was $K_B = 5{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$ gibt.

Mit diesem K-Wert wurde der Dissoziationsgrad der Säure in gesättigter Lösung berechnet. Es wurde $\alpha = 0{\cdot}052$ erhalten. f_H und f_B wurden entweder nach (10) oder (11) berechnet.

Zusammenfassung.

Die Löslichkeit der Benzoesäure in bis 1 mol. Lösungen von Natriumbenzoat und in bis $^1/_4$ mol. Lösungen von Kaliumbenzoat wurden bestimmt. Daraus wurden die Aktivitätskoeffizienten f_{HB} der Benzoesäuremoleküle in diesen Lösungen berechnet. Für die Natriumbenzoatlösungen gilt sehr genau

$$f_{HB} = -0{\cdot}40\,a$$

wo a die Benzoatkonzentration ist.

Die Dissoziationskonstante der Benzoesäure wurde bei 18° C zu $5{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$ bestimmt.

[1]) N. BJERRUM und A. UNMACK, Det kgl. Videnskabers Selskab, Math.-fys. Meddelelser **9**, 1. 1929.

Lund, Chemisches Institut der Universität, anorgan.-chem. Abt.

Februar 1930.

Bücherschau.

Die chemische Analyse seltener technischer Metalle, die Bestimmungsmethoden des Thorium, Cer, Molybdän, Wolfram, Vanadin, Uran, Titan und Zirkon, von R. B. Moore, unter Mitwirkung von J. E. Conley, J. B. Bonardi, C. W. Davis und J. W. Harden. Übersetzt und umgearbeitet von Dr. Horst Eckstein. IX + 295 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1927. Preis brosch. M. 13.—, geb. M. 15.—.

Dieses Werk bedeutet eine recht begrüssenswerte Bereicherung der deutschen analytischen Literatur, da es unter starker Verwertung von Arbeiten und Erfahrungen aus dem Bureau of Mines entstanden ist. Der Inhalt zerfällt in folgende Kapitel: 1. Die Bestimmung seltener Legierungsmetalle und ihre quantitative Trennung voneinander (J. E. Conley). 2. Cerium und Thorium (J. P. Bonardi). 3. Molybdän (J. P. Bonardi). 4. Wolfram (C. W. Davis). 5. Uran (C. W. Davis). 6. Vanadin (J. E. Conley). 7. Titan und Zirkon (J. W. Marden). An jedes Kapitel schliesst sich eine alphabetisch geordnete Literaturzusammenstellung. Es muss hierzu allerdings bemerkt werden, dass die Verwertbarkeit dieser Zusammenstellungen dadurch etwas beeinträchtigt ist, dass eine Anzahl von Arbeiten nicht in die alphabetische Anordnung eingefügt worden ist. Ebenso ist zu bedauern, dass der nur einen ziemlich kurzen Zeitraum umfassende, nach Elementen geordnete Nachtrag (bis zum Juni 1927) nicht den einzelnen Kapiteln angefügt worden ist.

W. Böttger.

Methoden der organischen Chemie, von Houben. 3. Aufl. Bd. III. Georg Thieme, Leipzig 1930. Preis geh. M. 166.—, geb. M. 176.—.

Die neue Auflage des dritten Bandes enthält die folgenden Kapitel: Hydroxylgruppe, Alkoxyl- und Oxydogruppe, Kohlenhydrate, Superoxyde, Ozonide, Oxoniumverbindungen, Aldehyd- und Ketongruppe, Lactone, Chinone, Carboxylgruppe, Gerbstoffe, Halogenverbindungen und organische Schwefelverbindungen; ausser diesen schon in der vorhergehenden Auflage enthaltenen Kapiteln sind die Anthocyane neu hinzugekommen; das Kapitel „Polymerisation und Depolymerisation" ist in den zweiten Band übernommen worden. Als neue Mitarbeiter sind dazu gekommen: Georg Hahn (Hydroxylgruppe), J. Dekker (Gerbstoffe und Anthocyane).

Der neue Band der Methoden ist wie alle früher erschienenen durch die Fülle des verarbeiteten Materials, durch die übersichtliche Darstellung und durch die Ergänzung der Literatur auf den neuesten Stand ein ausgezeichneter Führer für alle diejenigen, die sich mit methodischen Fragen der organischen Chemie befassen müssen, mögen es nun Organiker sein oder auch solche Chemiker, die nur gelegentlich mit methodischen Schwierigkeiten zu tun haben. Trotz aller Vorzüge sei doch erwähnt, dass in ein oder dem anderen Kapitel die Ergänzung auf den neuesten Stand der Wissenschaft nicht immer ganz mit der Sorgfalt vorgenommen ist, die mir für ein solches Werk unerlässlich scheint, wenn auch nicht verkannt werden soll, dass bei der Bewältigung des ungeheueren Stoffes Versehen kaum zu vermeiden sind. Einige Beispiele seien angeführt: S. 24: Die quantitative Bestimmung von

Enolen in Keto-Enolgemischen mittels der Kupferenolate hat sich als nicht brauchbar erwiesen (Dieckmann). S. 121: Aus Bariumoxyd und Alkohol entstehen keine Bariumalkoholate (siehe Beilstein), vielmehr nur aus Barium-Ammonium und Alkohol (Chabley). S. 123: Für die Eignung eines Farbstoffs als Beizenfarbstoff ist nicht ausschliesslich die Fähigkeit zur Bildung eines innerkomplexen Salzes massgebend (Chinizarin ist kein Beizenfarbstoff). S. 966ff.: Paradigallussäure ist nicht bekannt. S. 967: Die Konstitution der Chlorogensäure hat Freudenberg, nicht Gorter aufgeklärt. S. 973: Nicht die Stereoisomerie der Glucose wird durch griechische Buchstaben ausgedrückt, sondern nur die Isomerie am 1-*C*-Atom (α, β). S. 985: Die dort wiedergegebenen Zuckerformeln sind überholt (Haworth). S. 987: Das Rittersspornanthocyan ist Delphinin.

Der neue Band enthält an Text etwa 300 Seiten mehr als der gleiche der vorausgehenden Auflage, d. h. es ist eine Vermehrung des Stoffes um etwa drei Zehntel eingetreten. Das bedeutet einen erfreulichen Zuwachs an Material, in dem die Berücksichtigung neuer und neuester Literatur zum Ausdruck kommt. Das bedeutet aber auch als Folge des starken Anwachsens des Preises für viele die Unmöglichkeit der Beschaffung. Da andererseits das starke Anschwellen des Werkes seine Handlichkeit gefährdet, muss man sich die Frage vorlegen, ob es sich nicht durch den Herausgeber ermöglichen liesse, den Umfang des Werkes bei neuen Auflagen konstant zu halten oder zu verringern, ohne dass dadurch seine Vollständigkeit herabgesetzt würde. Vielleicht kann man dabei folgende Punkte berücksichtigen: 1. Der Zweck des Werkes ist ein rein methodischer; theoretische Ausführungen sollten daher auf das Notwendigste beschränkt bleiben. Dem steht entgegen, dass die Theorie in vereinzelten Kapiteln einen zu breiten Raum einnimmt (z. B. Oxoniumsalze). 2. Vielleicht könnten mehr spezielle Kapitel (z. B. Gerbstoffe) ganz wegfallen oder erheblich eingeschränkt werden. 3. Jede Wiederholung im ganzen Werke müsste sorgfältig vermieden werden, insbesondere dürften keine Vorschriften doppelt gegeben werden, z. B. Acetalisierung durch *o*-Kieselsäureester (S. 201 und 566), Methylaldarstellung (S. 193 und 564), Oxyhydrochinon (S. 114 und 704), Osazonbildung (S. 246 und 642). Alle Bände würden auf teilweise etwa gleichartige Behandlung derselben Gegenstände an verschiedenen Stellen (z. B. Acetale, S. 564 bis 567 und S. 190 bis 205) zu prüfen sein.

Ich glaube, alle Benutzer des wichtigen und notwendigen Werkes wären dem Herausgeber für die Berücksichtigung der hier geäusserten Wünsche bei einer Neuauflage dankbar. *St. Goldschmidt.*

Chemiker-Kalender 1930. Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker, Mineralogen, Industrielle, Pharmazeuten, Hüttenmänner usw. Herausgegeben von Prof. Dr. I. Koppel. 51. Jahrgang. In drei Teilen. Teil I: Kalendarium + 73 Seiten. Teil II und III (in einem Bande): 678 und 634 Seiten mit zahlreichen Figuren. Julius Springer, Berlin 1930. Preis in Leinwand geb. M. 20.—.

Die Einteilung des Kalenders ist die gleiche geblieben, der Umfang hat sich etwas verringert. Ergänzungen und Verbesserungen finden sich an zahlreichen Stellen. Im ersten Teil ist eine Korrektionstabelle für Dichten, ferner Rezepte und Rechenregeln eingefügt. Im zweiten Teil sind die Tabellen über die Eigenschaften der anorganischen Stoffe sowie die Löslichkeitstabellen ergänzt worden. Vollständig

neu bearbeitet wurden fernerhin vom Herausgeber die wichtigen Dichtetabellen der Lösungen, die bei allen Stoffen die Gehalte der Lösungen nach ganzen Prozentzahlen angeben, ferner fast alle Werte für die Normaltemperatur von 20° C und in vielen Fällen Temperaturkoeffizienten anführen. Im technisch-chemischen Teil ist die Analyse von Eisen und Eisenerzen und der Aufsatz „Ätherische Öle und Riechstoffe" hinzugekommen. Besonders interessieren werden den Leser dieser Zeitschrift die Erweiterungen des physikalisch-chemischen Teils, dessen Vervollständigung und Modernisierung dem Herausgeber immer besonders am Herzen lag. Da ist zunächst der „Aufbau der Materie" (SWINNE) umgeordnet und ergänzt worden, FALKENHAGEN bringt eine knappe und klare Darstellung der modernen Theorien der Ionisationen mit den Abschnitten: Grundlagen der DEBYEschen Theorie, Thermodynamik starker Elektrolyte, Leitfähigkeit starker Elektrolyte, Konzentrierte Lösungen. Ein Abschnitt „Magnetismus" von KUSSMANN gibt Grundtatsachen, Gesetzmässigkeiten, Theorien und Messmethoden, und schliesslich ist der Abschnitt „Kristallographie" von G. WAGNER umgearbeitet worden und enthält in Ergänzung zu dem nur in der vorigen Auflage erschienenen Abschnitt „Aufbau der Kristalle" eine Darstellung der Kristallstrukturlehre vom Diskontinuumsstandpunkt. So liegt der neue Jahrgang des Kalenders in erweiterter und erneuerter Form vor und beweist allenthalben, dass Herausgeber und Autoren bemüht sind, ihn zu einem stets zuverlässigem Werkzeug in der Hand des Benutzers zu gestalten. *E. Proskauer.*

Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker. Gegründet von Prof. Dr. F. W. KÜSTER †. Nach dem gegenwärtigen Stande der Forschung bearbeitet von Dr. A. THIEL, o. ö. Professor der physikalischen Chemie, Direktor des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Marburg. 35. bis 40. verbesserte und vermehrte Auflage. 188 Seiten. 8⁰. Mit 1 Tafel. Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1929. Preis geb. M. 7.50.

Eine neue Auflage des KÜSTER-THIEL bedarf keiner empfehlenden Besprechung, die das Büchlein einführen soll. Der KÜSTER-THIEL ist die Rechentafel des Chemikers wie des Physikochemikers. Wenn die vorliegende 35. bis 40. verbesserte und vermehrte Auflage hier eine etwas eingehendere Würdigung findet, so liegt das daran, dass der durch Abnutzung der Platten verursachte Neusatz des gesamten Büchleins zu einer gründlichen Durch- und Umarbeitung wesentlicher Partien geführt hat, auf die nachdrücklich hingewiesen werden soll. Zunächst hat das veränderte Atomgewicht von nicht weniger als 45 Elementen weitgehende Folgen für die Zahlen der Atomgewichts- und analytischen Tabellen gehabt. Abgesehen davon sind organisatorische und inhaltliche Umgestaltungen in fast allen Teilen eingetreten, so dass von den jetzt 24 Tafeln nur 10 ganz unverändert geblieben sind. Als wesentlich sei hervorgehoben, dass die Tafel 16 (Löslichkeitstabelle) auf die Normaltemperatur von 20° C umgerechnet wurde, dass die Tafel 18 (Elektrochemie) als neu eine Potentialübersicht für die gebräuchlichsten Normal- und Vergleichselektroden und eine ausführliche Darstellung der p_H-Messung (Bathmometrie genannt) bringt. Hingewiesen sei auf die Bezeichnung „Säurestufe" für p_H. (Hier hat sich übrigens auf S. 91 ein kleines Versehen eingeschlichen, indem die 2 norm. Schwefelsäure mit $p_H = 0{\cdot}00$ bezeichnet wurde.) Eine neue Tafel Thermo-

chemie enthält thermometrische Fixpunkte, Fadenkorrektionen für Quecksilberthermometer und Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermochemischen Daten. Tabelle 20 bemüht sich, die Einheits- und Formelzeichen des AEF (Ausschuss für Einheiten und Formelgrössen) auch unter Chemikern populär zu machen, was im Interesse der Eindeutigkeit chemischer Publikationen sehr zu begrüssen ist. So sind die logarithmischen Rechentafeln in allen Einzelheiten auf den letzten Stand gebracht und man kann sich nur dem Wunsche des Verfassers anschliessen, die Tafeln nicht als „unzerreissbares Bilderbuch" zu empfehlen, sondern wünschen, dass jeder Benutzer nur die letzte Auflage verwendet, was erstens ihm grossen Nutzen bringt und zweitens dem übrigen Benutzerkreis das schnelle Erscheinen einer stets auf dem letzten Stand gehaltenen neuen Auflage verschafft.

E. Proskauer.

Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie, von Alred Hay. Bd. IV. Erzeugung und Prüfung lichtempfindlicher Schichten, Lichtquellen. Bearbeitet von M. Andresen, F. Formstecher, W. Heyne, R. Jahr, H. Lux und A. Trumm. 344 Seiten mit 126 Figuren. Julius Springer, Wien 1930. Preis brosch. M. 36.—, geb. M. 39.—.

H. Lux (Die künstlichen Lichtquellen in der Photographie) beschäftigt sich nach einer kurzen Darstellung der notwendigen Grundbegriffe (Temperaturstrahlung, Farbtemperatur usw.) vor allem mit den Methoden und Ergebnissen der Aktinitätsbestimmung von Lichtquellen. Die in Fachkreisen viel besprochene Frage: Bogen- oder Nitralicht, findet hier eine klare und umfassende Bearbeitung. — Ein Aufsatz von M. Andresen behandelt die Verwendung von Magnesium als künstlicher Lichtquelle, eine vielleicht im Rahmen des Handbuchs zu ausführliche Darstellung. Von besonderem Wert ist jedoch, dass sie aus der Feder eines der ersten Fachleute gerade auf dem Gebiet der Magnesiumbeleuchtung stammt. — Die Sensitometrie hat F. Formstecher bearbeitet. Man kann fragen, warum eine solche Darstellung, die doch irgendwie gegenüber dem bekannten Handbuch von Eder eine Ergänzung und Verbesserung bieten soll, wieder eine grosse Fülle von Einzelheiten bringt, ohne die vom Leser ersehnte knappe und kritische Sichtung. — Im übrigen Teil des Handbuchs ist die Fabrikation photographischer Materialien geschildert, und zwar diejenige der Platten durch R. Jahr, der Filme durch W. Heyne, der photographischen Papiere durch A. Trumm. Wenn auch dem Fachmann diese Aufsätze nichts Neues bieten, so kann doch der Fernerstehende ein recht anschauliches Bild vom Fabrikationsgang gewinnen. Die Einteilung des Stoffes befriedigt jedoch recht wenig. Emulsionsvorschriften und eine Reihe von technischen Einrichtungen kehren in sämtlichen drei Abhandlungen wieder. Könnte hier nicht ganz anders gegliedert werden, etwa nach Emulsionierung, Begiesserei, Aufarbeitung usw., wobei dann in jeder Darstellung Platten-, Film- und Papierfabrikation nur soweit als notwendig gesondert zu behandeln wäre? Wenn der Unterzeichnete dies und jenes zu beanstanden hat, so möchte er zum Schluss doch betonen, dass das vorliegende Handbuch dem Fachmann sowohl wie dem Laien eine Fülle von interessanten Tatsachen bietet. Die Kritik möge als Anregung zu künftigen Verbesserungen betrachtet werden.

E. Heisenberg.

Chemie und Patentrecht. Von Patentanwalt Dr. Emit Müller, Berlin. 127 Seiten. Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin. Preis brosch. M. 7.—.

Das von dem Verfasser bearbeitete Gebiet ist bisher nur einmal in ausführlicher Weise wissenschaftlich behandelt worden, und zwar von dem verstorbenen Patentanwalt Dr. Julius Ephraim. Einzelne Fragen des Gebiets behandelte ferner Josef Kohler. Da das „Patentrecht für Chemiker" von Ephraim seit langem vergriffen ist, und die Kohlerschen Veröffentlichungen in verschiedenen Publikationen verstreut sind, so war es ein verdienstvolles Unternehmen des Verfassers, eine neue Zusammenstellung wenigstens der wichtigsten Fragen dieses Spezialgebiets vorzunehmen.

Das Buch wendet sich weniger an den Wissenschaftler oder an den Juristen und Patentrechtler und soll auch kein Kommentar zum Patentgesetz darstellen, sondern beschäftigt sich mehr mit einer Zusammenstellung der betreffenden Fragen für den praktischen Chemiker in leicht fasslicher Form. Der Nutzen einer derartigen Arbeit mag nicht unterschätzt werden, wenn man bedenkt, dass nicht nur die Herausschälung des Erfindungsgedankens chemischer Erfindungen für den Erfinder selbst, für seinen Anwalt und für das Patentamt durch eine vorherige Orientierung des Erfinders über die Grundlagen des Patentwesens erleichtert wird, sondern dass auch die erfinderische Tätigkeit selbst unter Umständen noch während der Ausarbeitung der Erfindung in eine Richtung gelenkt werden kann, aus der sich eine klarere Herausarbeitung schutzfähiger Merkmale und damit ein Nutzen für den Erfinder ergibt.

Die in dem Büchlein behandelten Entscheidungen des Patentamts und der Gerichte, welche die Grundlage für die dargelegte Auffassung über die derzeitige Rechtsauffassung darstellen, sind allerdings keine endgültigen und können nicht als absolut sichere Grundlage für die Beurteilung jeder auftretenden Frage bezeichnet werden. Die Leser werden in dem Buch hierauf nicht ausdrücklich hingewiesen. Naturgemäss wird es für den Laien schwer sein, aus den angeführten Entscheidungen unter Berücksichtigung der Unterschiede zwischen den in der Schrift als Beispiel angezogenen Fällen und einem späteren eigenen Fall Schlüsse auf eine voraussichtliche Entscheidung zu ziehen. Jedenfalls wäre es falsch, auf dem vorliegenden Gebiet das Ergebnis der meisten Entscheidungen als sichere Grundlage für die künftige Rechtsprechung anzusehen.

Abgesehen von einer kleinen für den Benutzerkreis des Buches vielleicht erforderlichen Ergänzung der Ausführungen in der angeführten Richtung erfüllt die Schrift ihren Zweck offenbar gut. Der Stoff ist klar gegliedert, die einzelnen Kapitel grenzen je einen sachlichen Bereich ab, wie: Genealogie der Erfindung, Chemische Stoffe, Das bestimmte Verfahren, Herstellung und Anwendung, Zwischenprodukte, Untersuchungsverfahren, Neuer Stoff, Nahrungs-, Genuss- und Arzneimittel und deren Herstellungsverfahren, Verfahren zum Heilen und Behandeln des menschlichen und tierischen Körpers, Landwirtschaftliche Verfahren, Bergbau usw.

Druck und Ausstattung des Werkes sind zu loben. *Herzfeld-Wuesthoff.*
